

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE



LIBEREC 2009

ZUZANA SEDLÁČKOVÁ

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

Studijní obor: Netkané textilie

**VLIV SLOŽENÍ ROZTOKU NA PRŮBĚH ELEKTROSTATICKEHO
ZVLÁKŇOVÁNÍ BIODEGRADABILNÍHO POLYMERU
 ϵ -KAPROLAKTONU**

**THE INFLUENCE OF THE SOLUTION ON THE PROCESS OF
ELECTROSPINNING OF BIODEGRADABLE POLYMER
 ϵ -CAPROLACTONE**

Autorka:

Zuzana Sedláčková

Vedoucí diplomové práce:

Doc.Ing. Lenka Martinová, CSc.

Konzultant diplomové práce:

Ing. Daniela Lubasová

Počet stran textu: 70

Počet obrázků: 30

Počet tabulek: 12

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých zdrojů je úplná a že jsem v práci neporušila autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. o autorském právě a právech souvisejících s autorským právem).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **souhlasím** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení, apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci, dne 19.5.2009

.....
Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Zde bych ráda poděkovala Ing. Daniele Lubasové za cenné rady, informace a připomínky v celém průběhu zpracovávání diplomové práce. Dále pak děkuji Doc.Ing. Lence Martinové, CSc. za odbornou pomoc při zpracování diplomové práce.

Poděkování patří i rodičům za jejich pomoc a podporu během celého studia.

Anotace

Úvodem diplomové práce byla zpracována řada témat týkající se el-spinnu ϵ -kaprolaktonu, teorie Hansenova parametru rozpustnosti a porézních vláken.

Cílem diplomové práce bylo najít vhodné roztoky různých rozpouštědel a jejich směsí pro el-spinn ϵ -kaprolaktonu, vyšetřit vliv vhodných solí na průběh el-spinnu. Dále pak změřit viskozity a povrchová napětí vybraných roztoků a ověřit platnost Hansenova parametru rozpustnosti. Byla vyšetřována závislost mezi Hansenovým parametrem rozpustnosti a možností polymerní roztok PCL elektrostaticky zvláknit. Závěr práce pojednává o úspěšném vytvoření porézních vláken a o zjištění, jak vůbec taková vlákna vznikají.

Annotation

At the beginning of the thesis there is a search about electrospinning of ϵ -caprolactone, about the theory of Hansen Solubility Parameter and about porous fibers.

The aim of the thesis was to find suitable solutions of different solvents and their mixtures used for electrospinning of PCL. Another aim was to examine the influence of proper salts on the process of electrospinning. Next chapter is about measuring viscosities and surface tensions of chosen solutions. Also the Hansen Solubility Parameter was confirmed. There was examined the dependence between the Hansen Solubility Parameter and the possibility to el-spinn the polymer solution of PCL. The last chapter is about successful creation porous fibers and about the conditions how to create them.

Klíčová slova

el-spinn, PCL, Hansenův parametr rozpustnosti, porézní vlákna

Key words

electrospinning, PCL, Hansen Solubility Parameter, porous fibers

Seznam symbolů a zkratek

PCL	poly (ϵ -kaprolakton)
MC	methylenchlorid
DMF	N,N–dimethylformamid
DMA	dimethylacetamid
DMSO	dimethylsulfoxid
THF	tetrahydrofuran
Tetrachloretan	1,1,2,2 - tetrachlorethan
PVC	polyvinylchlorid
PVB	polyvinylacetát
PVA	polyvinylalkohol
HSP	Hansenův parametr rozpustnosti
δ_d^2	HSP nepolární (disperzní) složky [$\text{MPa}^{1/2}$]
δ_p^2	HSP polární složky [$\text{MPa}^{1/2}$]
δ_h^2	HSP vodíkových můstků [$\text{MPa}^{1/2}$]
TEAC	tetraethylamoniumchlorid
Dioxan	1, 4 - dioxan
DCM	dichlormethan
Hexan	n-hexan

Obsah

1.	Úvod	10
2.	Teoretická část	11
2.1.	Charakteristika pojmů	11
2.1.1.	Biodegradabilita	11
2.1.2.	Biokompatibilita	11
2.1.3.	Rozpustnost polymerů	11
2.1.3.1.	Parametr rozpustnosti	12
2.1.3.1.1.	Vypařování	12
2.1.3.1.2.	Hustota kohezí energie	13
2.1.3.1.3.	Van der Waalsovy síly	13
2.1.3.2.	Hildebrandův parametr rozpustnosti	13
2.1.3.3.	Hansenův parametr rozpustnosti (HSP)	13
2.1.3.4.	Vyhodnocování HSP	14
2.1.3.4.1.	Třírozměrný (3-D) model	14
2.1.3.4.2.	Dvourozměrný (2-D) graf	15
2.1.3.5.	Viskozita polymerních roztoků	16
2.1.3.6.	Předpověď složek parametru rozpustnosti polymeru	16
2.1.3.7.	HSP pro rozpouštědla	18
2.2.	Elektrostatické zvlákňování (El – spinn)	19
2.2.1.	Princip el-spinnu	19
2.3.	El-spinn PCL	21
2.3.1.	Studium morfologie elektrostaticky zvlákněných PCL vláken	21
2.3.2.	Biodegradabilita PCL nanovláken a její využití v životním prostředí	25
2.4.	Porézní nanovlákná	26
2.4.1.	Porézní, elektrostaticky zvlákněná vlákna z triacetátu celulózy	26
2.4.2.	Vysoce porézní vlákna připravená el-spinnem trojsložkového systému nerozpouštělo/rozpouštědlo/kyselina poly (L–mléčné)	27
2.4.3.	Porézní polymerní částice PCL vytvořené el-spinnem	29
3.	Experimentální část	30
3.1.	Použitý polymer a rozpouštědla	30
3.1.1.	Použitý polymer	30
3.1.2.	Použitá rozpouštědla	31



3.2.	Použitá zařízení	38
3.2.1.	Zařízení pro el-spinn roztoků polymerů	38
3.2.2.	Zařízení pro měření viskozity roztoků polymerů	38
3.2.3.	Zařízení pro měření povrchového napětí	39
3.3.	Elektrostatické zvlákňování PCL	41
3.3.1.	Výpočet HSP pro PCL	41
3.3.2.	Stanovení HSP rozpouštědel a jejich směsí	42
3.3.3.	Výběr rozpouštědel	43
3.3.4.	Příprava roztoků	45
3.3.5.	Průběh el-spinu PCL z čistých rozpouštědel či jejich směsí	46
3.4.	Tabulka výsledků	49
3.3.6.	Závěr k el-spinu PCL	49
3.4.	Vliv vhodných solí a dalších chemických látek na průběh el-spinu	51
3.4.1.	Seznam použitých solí a chemikálií	51
3.4.2.	Pozorování a výsledky	52
3.4.3.	Závěr	53
3.5.	Měření viskozit a povrchového napětí polymerních roztoků	53
3.5.1.	Měření viskozit	53
3.5.1.1.	Výsledky měření viskozit	55
3.5.1.2.	Závěr k měření viskozit	55
3.5.2.	Měření povrchového napětí	56
3.5.2.1.	Seznam testovaných roztoků	56
3.5.2.2.	Výsledky měření povrchových napětí	57
3.5.2.3.	Závěr k měření povrchového napětí	57
3.6.	Porézní vlákna	58
3.6.1.	Podmínky pro tvorbu porézních vláken	58
3.6.2.	Výsledky	59
3.6.3.	Závěr k porézním vláknům	64
4.	Závěr	64
5.	Seznam použité literatury	67

1. Úvod

PCL je vnitřní ester. Jedná se o biologicky degradovatelný polyester s nízkou teplotou tání ($\sim 60^{\circ}\text{C}$), který se typicky připravuje katalytickou polymerizací s otevřením kruhu - kaprolaktonu ($\epsilon\text{-CL}$). Jako katalyzátor se při reakci používá nejčastěji 2-ethylhexanoat cínatý (tzv. cínatý oktanoat). PCL je plně biologicky degradovatelný. Nízká teplota tání z něj činí sloučeninu s obrovským potenciálem v oblasti obalové techniky – například směs PCL se škrobem se používá k výrobě rychle se rozkládajících pytlů na odpady.

PCL se rozkládá hydrolýzou esterové vazby i při fyziologických podmínkách, proto je možné tento polymer využít mj. v implantační technice. V některých zemích už bylo použití PCL pro medicínské účely schváleno, a tento polymer může být využit jako nosič léčiv (např. v tabletách s postupným uvolňováním aktivní látky), nebo jako materiál pro sešívání vnitřních orgánů či pro implantáty, které se po uzdravení tkáně v organismu rozloží [1].

PCL lze připravit elektrostatickým zvlákňováním. Důležitý parametr, který ovlivňuje elektrostatickou zvlákňovitost polymerního roztoku, je tvar makromolekulárního klubka a počet zapletenin, které se v polymerním roztoku vyskytují. Při použití vhodného typu rozpouštědla, molekuly rozpouštědla pronikají snáze do makromolekul polymeru, což má za následek zvětšení makromolekulárního klubka. Je-li naopak použito rozpouštědlo špatné, dochází ke sbalení klubka. Následně je tímto ovlivněno i elektrostatické zvlákňování, které buď neprobíhá, probíhá neochotně nebo probíhá velmi intenzivně. Pro predikci, zda rozpouštědlo či jeho směs jsou dobrým či špatným rozpouštědlem pro daný polymer, lze využít Hansenův parametr rozpustnosti (HSP). HSP se nevyužívá jen pro předpověď tvaru klubka polymeru v roztoku. Dalším, velice zajímavým využitím HSP je cílená příprava porézních nanovláken. Při přípravě porézní struktury hraje velmi důležitou roli použitá směs rozpouštědla/nerozpouštědla. Kombinací rozdílné teploty odpařování rozpouštědla/nerozpouštědla lze strukturu a pórovitost nanovláken ovlivnit.

Připravená porézní nanovláknenná vrstva z PCL by mohla být z výše uvedených důvodů využita pro některé speciální aplikace ve tkáňovém inženýrství. Její předností je biodegradabilita, biokompatibilita a poréznost vláken.

2. Teoretická část

Teoretická část se zabývá studiem vlivu složení roztoku na průběh elektrostatického zvlákňování biodegradabilního polymeru PCL.

Kapitola 2.1. je věnována vysvětlení důležitých pojmů. Nejprve je vysvětlena biodegradabilita, biokompatibilita a posléze rozpustnost polymerů z pohledu různých autorů.

Kapitola 2.2. vysvětluje klíčový pojem, a to elektrostatické zvlákňování (el-spinn).

Kapitola 2.3. pojednává o el-spinnu PCL a dále o možnostech přípravy porézních vlákních.

2.1. Charakteristika pojmů

Tato kapitola se věnuje vysvětlení následujících pojmů, a to biodegradabilitě, biokompatibilitě a rozpustnosti polymerů.

2.1.1. Biodegradabilita

Biodegradabilita je vlastnost materiálu vyjadřující schopnost kompletní biologické rozložitelnosti a vstřebatelnosti v organismu [1].

2.1.2. Biokompatibilita

Biokompatibilita je schopnost implantovaného materiálu snášet se s živým organismem (lidským tělem) [2].

2.1.3. Rozpustnost polymerů

Tato kapitola pojednává o rozpustnosti polymerů obecně a posléze hodnotí dva přístupy parametrů rozpustnosti polymerů z pohledu autorů Hildebranta a Hansena. Jelikož Hansenův parametr rozpustnosti (HSP) lze pro polymer vypočítat na základě Hoye či Krevelena, bude pojednáno o těchto dvou způsobech. V kapitole 2.1.3.4. je pojednáno o způsobu vyhodnocení HSP pomocí 2D a 3D grafu.

2.1.3.1. Parametr rozpustnosti

Parametr rozpustnosti je číselná hodnota, která signalizuje schopnost rozpuštění polymeru vzhledem k chování určitého rozpouštědla. Hildebrandův parametr rozpustnosti je odvozený od hustoty kohezní energie, která je postupně odvozená z výparného skupenského tepla. Ojasnění tohoto pojmu lze nalézt v následujících kapitolách [3].

2.1.3.1.1. Vypařování

Hodnotu výparného tepla kapaliny lze vysvětlit na příkladu vypařování kapaliny. Přídavkem energie ve formě tepla bude docházet k tomu, že se kapalina bude zahřívat na svou teplotu varu. Jakmile kapalina dosáhne své teploty varu, další přidání tepla nezpůsobí další zvýšení teploty. Energie, která bude kapalině dále přidávána, bude způsobovat oddělení molekul kapaliny a přechod kapaliny do formy plynu. V okamžiku, kdy bude kapalina kompletně odpařena, se začne teplota systému opět zvyšovat. Jestliže budeme měřit množství energie (v kaloriích), které bylo přidáno od počátku varu do okamžiku, kdy se celá kapalina vypařila, budeme mít přesný údaj o množství energie potřebné k tomu, aby se přeměnila kapalina v plyn, a tím i množství van der Waalsových sil, které držely molekuly kapaliny pohromadě.

Je důležité všimnout si, že se nezajímáme o teplotu, která kapalinu přivede do varu, ale o množství tepla, které musí být systému přidáno, aby došlo k oddělení molekul. Kapalina s nízkou teplotou varu může potřebovat značnou energii k tomu, aby se vypařovala, zatímco kapalina s vyšší teplotou varu se může vypařovat docela pohotově. Co je důležité, je energie potřebná k tomu, aby se kapalina vypařovala, takzvané výparné skupenské teplo. (Kapalina, která se vypařuje rychleji, má méně mezimolekulové soudržnosti než kapalina, která potřebuje značné přidání tepla, aby se vypařila.) [3]

2.1.3.1.2. Hustota kohezní energie

Z výparného skupenského tepla, v kaloriích na centimetr krychlový kapaliny, lze odvodit hustotu kohezní energie c podle rovnice (1),

$$c = \frac{\Delta H - RT}{V_m} \quad (1)$$

kde c je hustota kohezní energie [cal.cm^{-3}], ΔH je změna enthalpie [KJ.mol^{-1}], R je univerzální plynová konstanta [$\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$], T je teplota [K] a V_m je molární objem [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$].

Jinými slovy, hustota kohezní energie kapaliny je číselná hodnota, která vyjadřuje energii vypařování v kaloriích na centimetr krychlový, a je přímým ukazatelem míry van der Waalsových sil, které drží molekuly kapaliny pohromadě [3].

2.1.3.1.3. Van der Waalsovy síly

Původně se myslelo, že Van der Waalsovy síly vznikají díky slabé zemské přitažlivosti, ale skutečnost je taková, že vznikají díky elektromagnetickým interakcím mezi molekulami. Jsou to síly elektrostatické povahy, které se uplatňují jak u polárních sloučenin (*dipól-dipól*, *dipól – indukovaný dipól*), tak u sloučenin nepolárních (*disperzní síly*) [3].

2.1.3.2. Hildebrandův parametr rozpustnosti

V roce 1936 Joel H. Hildebrand, který položil základ pro teorii rozpustnosti, navrhoval druhou odmocninu z hustoty kohezní energie jako ukazatel číselné hodnoty schopnosti rozpuštění polymeru vzhledem k chování určitého rozpouštědla [3].

2.1.3.3. Hansenův parametr rozpustnosti (HSP)

Hildebrandovo pojetí parametru rozpustnosti bylo původně vyvinuto pro jednoduché nízkomolekulární látky, které neobsahují polární či vodíkové můstky. Tento princip však bylo nutné pro složitější situace rozšířit. Proto Hansen navrhl tří-rozměrný model parametru rozpustnosti. Základem tohoto modelu je předpoklad, že celková soudržná energie E_{koh} [J/mol] je tvořena ze tří příspěvků a to z nepolární složky E_d (disperzní síly) [J/mol], polární složky E_p (interakce dipól-dipól, dipól-indukovaný dipól) [J/mol] a složky tvořené vodíkovými můstky E_h [J/mol], viz rovnice (2):

$$E_{koh} = E_d + E_p + E_h \quad (2)$$

Pokud celou rovnici (2) vydělíme molárním objemem V [m^3/mol], pak dostaneme vztah (3) určující Hansenův parametr rozpustnosti,

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (3)$$

kde δ_t^2 je celkový Hildebrandův parametr [$\text{MPa}^{1/2}$], δ_d^2 je HSP nepolární (disperzní) složky [$\text{MPa}^{1/2}$], δ_p^2 je HSP polární složky [$\text{MPa}^{1/2}$] a δ_h^2 je HSP vodíkových můstků [$\text{MPa}^{1/2}$].

Hansenův model je velice zajímavý pro úvahu, kdy látky mající podobné složky HSP jsou si velice podobné ve svém chování při rozpouštění. Příkladem je ethylalkohol a nitromethan. Hildebrandovy parametry rozpustnosti těchto dvou rozpouštědel jsou si velice blízké, avšak jejich chování je velmi rozdílné. Ethylalkohol je ve vodě rozpustný, zatímco nitromethan nikoli. Toto chování je dáno tím, že složky jejich HSP jsou rovněž rozdílné, viz tab. 1 [3].

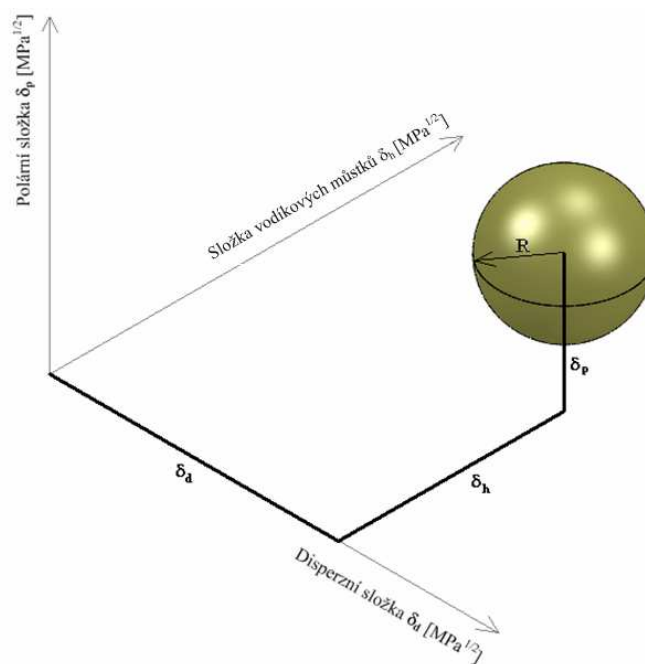
Tab. 1: Tabulka parametrů rozpustností pro ethanol a nitromethan [3]

Rozpouštědlo	Hildebrandův parametr rozpustnosti [$\text{MPa}^{1/2}$]	Složky HSP [$\text{MPa}^{1/2}$]		
		δ_d	δ_p	δ_h
Ethanol	26,5	15,8	8,8	19,4
Nitromethan	25,1	15,8	18,8	5,1

2.1.3.4. Vyhodnocování HSP

2.1.3.4.1. Třírozměrný (3-D) model

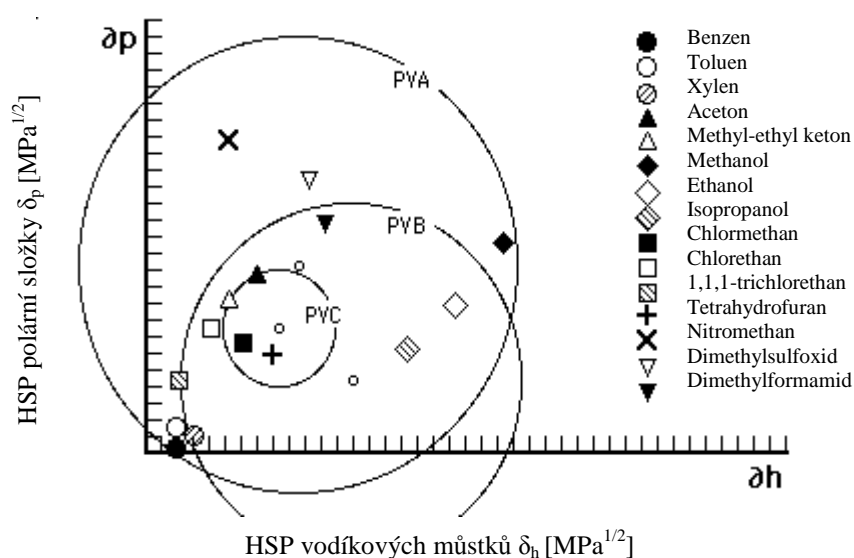
Hansen použil pro popis rozpustnosti polymeru 3-D graf. Graf je určený třemi osami, na kterých jsou vyneseny tři složky parametrů rozpustnosti polymeru δ_d , δ_p a δ_h . Průsečíky všech tří složek následně určují střed *rozpustnostní sféry polymeru*, která je definována poloměrem R , vykazujícího vzájemné ovlivňování rozpouštědla a polymeru, viz Obr. 1. Výzkumníci svými mnohačetnými pokusy došli k závěru, že pokud bod tvořený souřadnicemi HSP rozpouštědla leží uvnitř rozpustnostní sféry polymeru, pak rozpouštědlo polymer rozpouští. V opačném případě, kdy bod tvořenými souřadnicemi HSP rozpouštědla leží vně sféry, rozpouštědlo polymer nerozpouští [3].



Obr. 1: 3-D model HSP, střed koule je dán souřadnicemi δ_d , δ_p a δ_h polymeru a poloměr R je dán interakcemi rozpouštědla a polymeru.

2.1.3.4.2. Dvourozměrný (2-D) graf

Jednodušší ze způsobů vyhodnocování HSP je ten, že do 2-D grafu jsou vynášeny pouze dvě složky HSP s tím, že jedna ze složek HSP bude zanedbána na úkor přesnosti výpočtu (10%). Zpravidla je vynechávána disperzní složka HSP a vynášeny jsou pouze složky polární a složky vodíkových můstků. Tento způsob vyhodnocování je zobrazen na Obr. 2 [3].



Obr. 2: Hansenův graf sféry rozpustnosti pro PVC, PVB a PVA; graf využívá pouze dvou složek ze tří HSP [3].

2.1.3.5. Viskozita polymerních roztoků

Viskozita polymerních roztoků se mění také podle toho, kde v rozpustnostní sféře polymeru je rozpouštědlo umístěno (viz. Obr. 1. a 2.). Mohlo by se zdát, že viskozita bude minimální, když je rozpouštědlo poblíž centra rozpustnostní sféry polymeru. To však není pravidlem. Rozpouštědlo uprostřed rozpustnostní sféry polymeru rozpouští polymer tak účinně, že jednotlivé molekuly polymerů se můžou rozbalit a napřímit. Za těchto podmínek se zvyšuje plocha povrchu makromolekuly s rostoucími mezimolekulárními interakcemi. Makromolekuly pak mají tendenci se přitahovat a zamotávat se, což má za následek vznik roztoku o vyšší viskozitě.

Dojde-li k rozpuštění rozpouštědel nepatrně od centra rozpustnostní sféry, molekuly polymeru zůstanou svinuté a vzájemně uskupené do mikroskopických shluků, které mají tendenci po sobě klouzat, což způsobuje nižší viskozitu polymerních roztoků. Použijí – li se k rozpuštění polymeru rozpouštědla přibližující se k okraji rozpustnostní sféry, tyto shluky se postupně zvětšují a více spojují a viskozita opět roste do té doby, než dojde k oddělení polymeru od rozpouštědla. Toto nastává při překročení sféry rozpustnosti [3].

2.1.3.6. Předpověď složek parametru rozpustnosti polymeru

Složky parametru rozpustnosti δ_d , δ_p a δ_h jsou známy pouze pro omezený počet polymerů. Proto bychom ocenily metodu, která by nám tyto hodnoty předpověděla pro větší množství polymerů.

Dostupná experimentální data však dokazují, že je nemožné získat jednoduchý řád pro přesnou předpověď složek parametru rozpustnosti podle chemické struktury. Zejména interakce různých strukturních skupin vytvářející celkové polární a vodíkové vazebné vlastnosti je tak komplikovaná, že ji nelze řídit jednoduchými pravidly.

Navzdory tomu všemu zde budou prezentovány dvě metody pro předpověď složek HSP polymerů, díky kterým lze určit alespoň jejich přibližné odhady.

První metoda předpovědi složek HSP polymerů je podle Hoftyzer-Van Krevelena a druhá podle Hoye. V obou metodách je využito stejného základního předpokladu jako u Hansena.

1. Metoda podle Hoftyzera-Van Krevelena (1976)

Složky parametru rozpustnosti polymeru δ_d , δ_p a δ_h můžou být předpovězeny s využitím následujících vztahů:

$$\delta_d = \frac{\Sigma F_{di}}{V} \quad (4)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\Sigma F_{pi}^2}}{V} \quad (5)$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\Sigma E_{hi}}{V}}, \quad (6)$$

kde F_{di} je skupinový příspěvek disperzních sil [$\text{J}^{1/2} \cdot \text{m}^{3/2}/\text{mol}$], F_{pi} je skupinový příspěvek polárních sil [$\text{J}^{1/2} \cdot \text{m}^{3/2}/\text{mol}$], E_{hi} je skupinový příspěvek vodíkových můstků [J/mol] a V je molární objem [cm^3/mol].

To znamená, že pro předpověď δ_d je použito jen málo, co už známe z predikce celkového parametru rozpustnosti δ .

Stejný způsob platí pro δ_a , pokud je prezentována jen polární skupina. K upřesnění interakcí polárních skupin může být zvolena rovnost (5).

2. Metoda podle Hoya (1985)

Metoda podle Hoya je v jistých ohledech odlišná od metody podle Hoftyzera-Van Krevelena. Zatímco metoda podle Hoftyzera-Van Krevelena využívala tři vztahy, Hoya vychází ze čtyř molárních funkcí:

$$F_t = \Sigma N_i F_{t,i} \quad (7)$$

$$F_p = \Sigma N_i F_{p,i} \quad (8)$$

$$V = \sum N_i V_i \quad (9)$$

$$\Delta_T^{(P)} = \sum N_i \Delta_{T,i}^{(P)}, \quad (10)$$

kde F_t je molární vazební funkce [$J^{1/2} \cdot m^{3/2}/mol$], F_p je polární složka [$J^{1/2} \cdot m^{3/2}/mol$], V je molární objem rozpouštějící molekuly či strukturní jednotky polymeru [cm^3/mol], $\Delta_T^{(p)}$ Lydersonova korekce pro nepřesnosti, N_i polymerní číslo, $F_{t,i}$ i-tá komponenta F_t [$J^{1/2} \cdot m^{3/2}/mol$], $F_{p,i}$ je i-tá komponenta F_p [$J^{1/2} \cdot m^{3/2}/mol$], $\Delta_{T,i}^{(p)}$ je i-tá Lydersonova korekce pro nepřesnosti upravená Hoyem [4].

Mnohdy jsou rovněž uváděny zprůměrované hodnoty podle Hoya a Krevelena.

2.1.3.7. HSP pro rozpouštědla

HSP čistých rozpouštědel lze získat z Hansenovi tabulky rozpouštědel. Pro příklad Jsou v Tabulce 2 uvedena rozpouštědla, která byla použita v experimentální práci [3].

Tab. 2: HSP čistých rozpouštědel [3].

Rozpouštědlo	$\delta_a [MPa^{1/2}]$	$\delta_p [MPa^{1/2}]$	$\delta_h [MPa^{1/2}]$
acetofenon	19,6	8,6	3,7
acetylaceton	16,1	11,2	6,2
dichlormethan	18,2	6,3	6,1
dioxan	19	1,8	7,4
DMA	16,8	11,5	10,2
DMF	17,4	13,7	11,3
DMSO	18,4	16,4	10,2
ethanol	15,8	8,8	19,4
ethylacetát	15,8	5,3	7,2
chloroform	17,8	3,1	5,7
isopropylalkohol	15,8	6,1	16,4
kyselina mravenčí	14,3	11,9	16,6
n-hexan	14,9	0	0
tetrachlorethan	18,80	5,10	5,30
toluen	18	1,4	2
THF	16,8	5,7	8

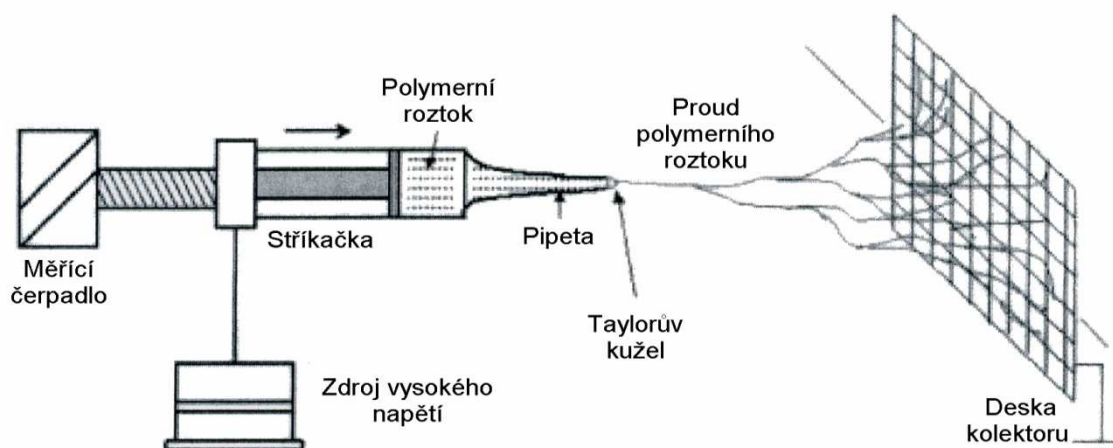
2.2. Elektrostatické zvlákňování (El – spinn)

Pomocí el-spinnu lze připravit ultra jemná vlákna z polymerního roztoku nebo polymerní taveniny s využitím elektrostatických sil. Častěji jsou ale zvlákňovány polymery ve formě roztoku, protože vyšší viskozita polymerních tavenin nedovoluje utváření jemných vláken (avšak el-spinn z taveniny je také možný). Nanovlákna jsou vlákna, jejichž průměr se pohybuje v sub-mikronovém rozsahu. Mají řadu významných vlastností, které je činí výbornými kandidáty pro širokou škálu aplikací jako vysoce účinné filtry, separační membrány, výztuhy pro kompozitní materiály, biologické aplikace, tkáňové inženýrství, ale i jako naneoeltrická zařízení a vodíkové nádrže pro palivové články. Je možné tvrdit, že nanovlákna patří mezi materiály budoucnosti.

Velmi jemná vlákna s průměrem řádově v nanometrech se vyznačují několika výjimečnými vlastnostmi jako je velký měrný povrch vláken, což je poměr povrchu vláken k jejich objemu, velká pórovitost vláknenné vrstvy a malý rozměr pórů [5].

2.2.1. Princip el-spinnu

Při el-spinnu je využito vysokého napětí k vytvoření elektricky nabitého proudu polymerního roztoku nebo taveniny. Elektroda vysokého napětí je spojena přímo s polymerním roztokem. Roztok je následně zvlákněn kapilárou (zvlákňovací tryskou). Díky vysokému elektrickému napětí mezi špičkou kapiláry a uzemněným kolektorem vzniká tzv. Taylorův kužel na špičce kapiláry, z kterého jsou produkována submikronová vlákna. Taylorův kužel je následkem relaxace indukovaného náboje k volnému povrchu kapaliny na výstupu ze zvlákňovací trysky. Následuje vytlačování nabité kapaliny. Nabitý proud se zrychluje a ztenčuje v elektrickém poli, nakonec narazí na uzemněnou protielektrodu kolektoru, na které se usadí. Vlákna ztuhnou po odpaření rozpouštědla a vytvoří vláknennou vrstvu na povrchu kolektoru (viz Obr. 3). Za jistých podmínek se kapalinový proud stává nestabilním před dosažením kolektoru. U kapalin nízké molekulární hmotnosti má počátek nestability za následek spršku malých, nabitých kapiček, v procesu známém jako elektrostatické rozprašování. Polymerní roztoky jsou viskóznější a viskoelastické síly stabilizují proud, což dovolu je formaci nabitých vláken malého průměru, které ztuhnou a uloží se na kolektoru ve formě netkané textilie.



Obr. 3: Schéma principu el-spinnu – horizontální kapilára [5].

V důsledku elektrického pole mezi kapilárou a kolektorem je na povrchu kapaliny indukován elektrický náboj. Vzájemná odpudivost nábojů a stažení povrchových nábojů k opačné elektrodě způsobí sílu přímo opačnou povrchovému napětí. Jak intenzita elektrického pole vzrůstá, hemisférický povrch kapaliny ve špičce kapilární trubičky se prodlužuje, až tvoří kuželový tvar známý jako Taylorův kužel. Dalším zvýšením elektrického pole je dosaženo kritické hodnoty, při které odpudivá elektrostatická síla překoná povrchové napětí a ze špičky Taylorova kuželu je vypuzen nabitý proud kapaliny. Vytékající proud polymerního roztoku podstoupí nestability a proces prodlužování, což způsobí, že se proud stane velmi dlouhým a tenkým. Mezitím se odpaří rozpouštědlo a zanechá po sobě nabitě polymerní vlákno. V případě taveniny vytékající proud ztuhne na své dráze vzduchem od kapiláry ke kolektoru [5].

Jednou z modifikací principu el-spinnu je el-spinn z „tyčky“, u kterého je ta výhoda, že postačí malé množství roztoku pro vznik vláken. Toho se využívá u drahých polymerních materiálů pro zjištění schopnosti se zvláknit.

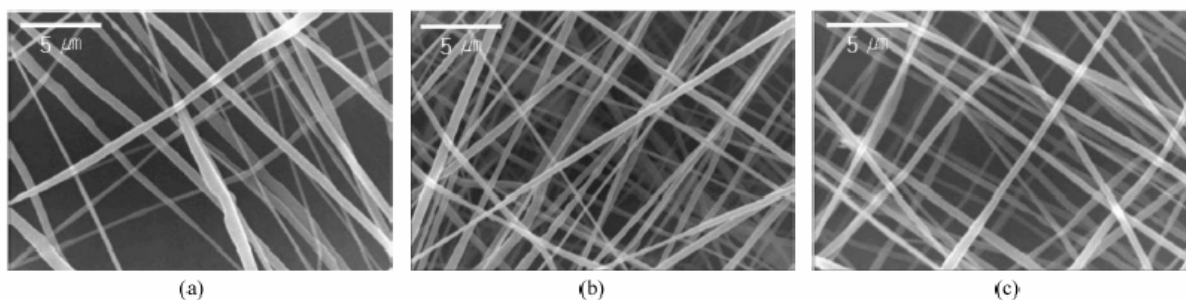


Obr. 4: Zvlákňování z „tyčky“ [6].

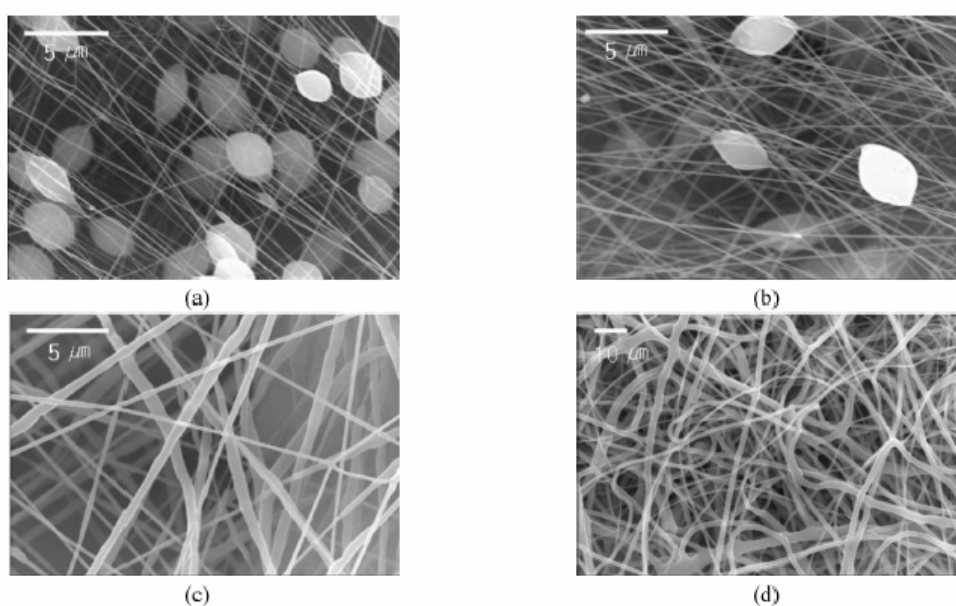
2.3. El-spinn PCL

2.3.1. Studium morfologie elektrostaticky zvlákněných PCL vláken

Ve studii Jeun a kol. (r. 2005) se zabývali přípravou biodegradabilních vláken z PCL o rozměrech nano až mikro z roztoku (8-16 obj.%). Vrstva tvořená mikrovláknem byla připravena za použití rozpouštědel methylenchloridu, chloroformu, dichlorethanu, dimethylformamidu (DMF), n-hexanu a methanolu. Morfologie vláken byla pozorována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM). Ve studii bylo pozorováno, jak elektrické napětí, rychlost toku roztoku a koncentrace roztoku ovlivňují morfologii vznikajících vláken. Při vysokém napětí (nad 10 kV) byla získána PCL vlákna v široké distribuci průměrů. Morfologie vláknenné struktury byla ovlivňována změnou rychlostí toku roztoku (Obr.4). Posledním zjištěním bylo, že s měnící se koncentrací roztoku docházelo ke změně morfologie vrstvy a to následovně - nejprve vznikala směs kapiček a vláken, následně s rostoucí koncentrací začala vznikat vlákna rovnoměrná (Obr.5).

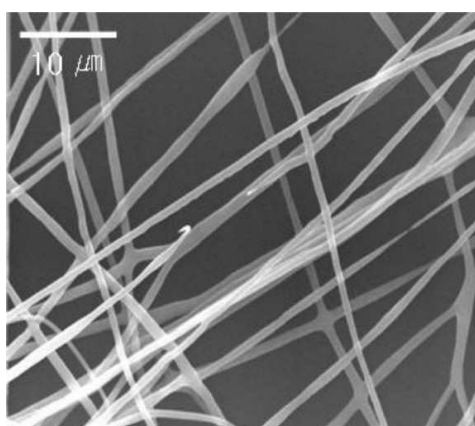


Obr.4: Vliv rychlosti toku 12 %-ního roztoku PCL v dichlorethanu/DMF (75/25 obj.) na morfologii vláken (napětí 15 kV, vzdálenost od jehly = 8 cm). Rychlost toku: a) 0,008 mL/min, b) 0,005 mL/min, c) 0,002 mL/min [7].

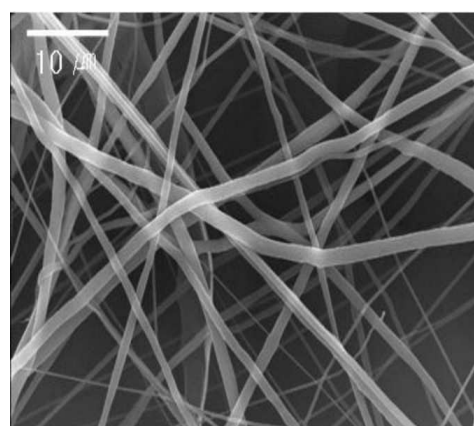


Obr 5: Snímky z elektronového mikroskopu. Na snímcích vlákna PCL roztoků o různých koncentracích (rozpuštědlo: dichlorethan/DMF = 75/25 (objemově), napětí = 15 kV, rychlost toku = 0,005 mL/min), koncentrace PCL: a) 8%, b) 10%, c) 12%, d) 16% [7].

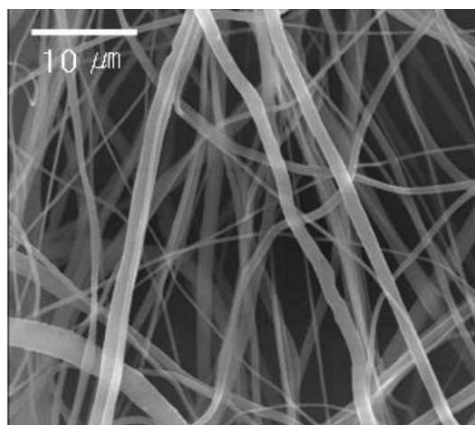
Řada experimentů byla provedena při napětí od 5 do 25 kV a vzdálenosti kolektoru od tyčky 8 cm, viz Obr. 4. Bylo zaznamenáno nepatrné zvětšení průměru vláken s rostoucím elektrickým napětím. Značný počet tenkých vláken s průměrem pod 100 nm byl pozorováno při použitém napětí nad 25 kV. Úzká distribuce průměrů vláken byla sledována při nižším napětí (5 kV), zatímco široká distribuce průměrů vláken byla získána při vyšších použitých napětích (10 – 25 kV). S rostoucím použitým napětím rostou i elektrostatické odpuzivé síly na kapalně trysce, což podporuje formování užších vláken.



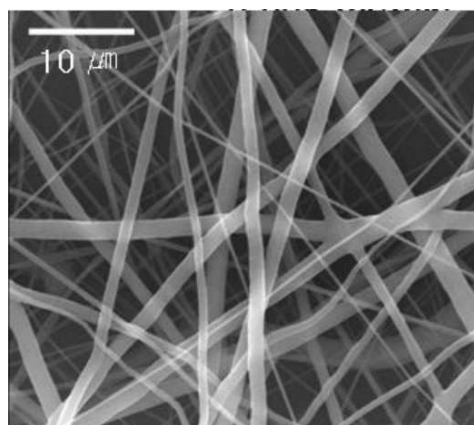
a)



b)



c)



d)

Obr. 6: Vliv napětí na strukturu 12 % (w/v) roztoku PCL (chloroform/hexan – 75/25), vzdálenost od tyčky 8 cm, rychlost toku 0,005 mL/min. Napětí: a) 5 kV; b) 10 kV; c) 15 kV; d) 25 kV. Původní zvětšení 2 kX [7].

Ve studii byl prokázán následující vliv rozpouštědel. Kuličky PCL se rozpustily nejen v rozpouštědlech jako chloroform, dichlorethan a methylenchlorid, ale i ve směsi rozpouštědlo/nerozpouštědlo. Řada směsí roztoků s chloroformem využitého jako rozpouštědlo a DMF, hexanem a methanolem využitých jako nerozpouštědlo, ukázaly rozdílné výsledky při el-spinnu.

S rostoucí koncentrací PCL rostl postupně i průměr vláken a viskozita roztoku, ale větší průměr vláken byl pozorován u roztoků s nižší viskozitou. Roztoky dichlorethanu ukázaly stejné výsledky. Směs dichlorethan/methanolu vykazovala nejnižší viskozitu roztoku a při el-spinnu bylo dosaženo jemných vláken. Předpokládá se, že je to díky různým parametrům rozpustnosti a dipólmomentům každého rozpouštědla. S rostoucím obsahem nerozpouštědla klesala viskozita roztoku, ale tloušťka vláken se zvyšovala [7].

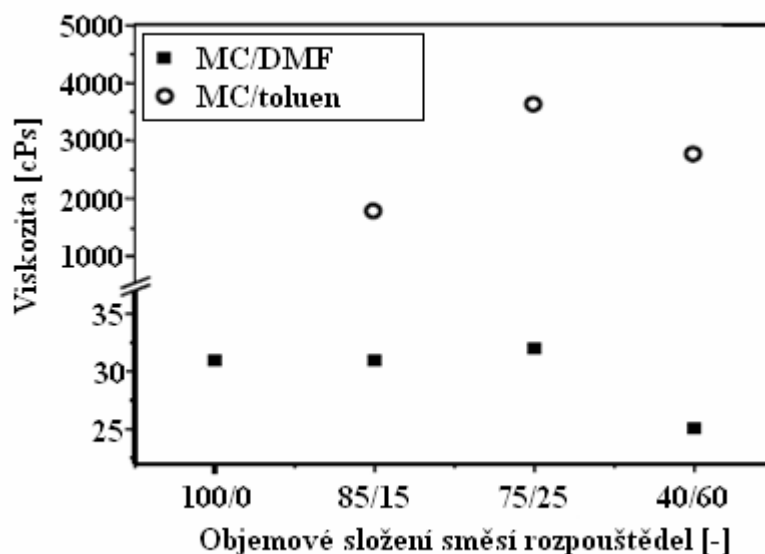
Další zajímavý poznatek z této oblasti přináší studie Lee, K.H. a kol. (r. 2002), kde vlákenná vrstva byla připravena el-spinnem roztoku PCL ($M_w = 80\,000$ g/mol) různých směsí rozpouštědel. Ve studii byly použity tři typy roztoků: 1. Metylenchlorid (MC), 2. směs MC a DMF a 3. směs MC a toluenu.

El-spinnem PCL z čistého MC byla získána vlákna o velmi pravidelných průměrech, kolem 5 500 nm, avšak průběh zvlákňování nebyl snadný. U směsi MC a DMF byl zaznamenán lepší průběh el-spinnu a průměr vláken se výrazně snižoval s rostoucím objemovým podílem DMF. Tato skutečnost byla dána vyšší hodnotou permitivity a vodivosti použitých rozpouštědel. S rostoucím objemovým podílem toluenu ve směsi 3. byl el-spinn striktně omezen díky vysoké viskozitě a nízké vodivosti roztoku. Ze studie vyplývá, že vlastnosti zvlákňovaného roztoku jsou jedním z hlavních parametrů ovlivňující el-spinn. Byly studovány vlastnosti jako vodivost, povrchové napětí, viskozita a permitivita PCL roztoků připravených ze tří směsí rozpouštědel.

Bylo zjištěno, že povrchové napětí se snižovalo s přidavkem DMF. Nejlepší nanovlákněné vrstvy byly připraveny z polymerních roztoků o povrchovém napětí 35,5 mN/m.

El-spinn, kde byl PCL rozpuštěn pouze v MC, byl obvykle zastaven díky nízkému bodu varu MC, tzn. že rozpouštědlo se velmi rychle odpařovalo a el-spinn neprobíhal.

Dále byl zkoumán vliv objemových poměrů rozpouštědel na viskozitu. Co se týče roztoku MC/DMF, viskozita zůstávala stejná či lehce klesala při změně objemového poměru MC/DMF, zatímco u roztoku MC/toluen rapidně rostla. U těchto roztoků byl el-spinn přerušeno díky vysoké viskozitě roztoku (Obr. 7) [8].



Obr. 7: Viskozita 13obj.% roztoků PCL ve směsi MC/DMF a MC/toluen [8].

Permitivita roztoku MC/DMF výrazně rostla s přidavkem DMF, silně ovlivňovala el-spinnu a následně i průměr vláken. S rostoucím obsahem DMF (0-60 %), se průměr vláken snížil z 5 500 na 200 nm [8].

2.3.2. Biodegradabilita PCL nanovláken a její využití v životním prostředí

Ve studii Ohkawi a kol. (r. 2004) byla studována biodegradabilita PCL nanovláken s ohledem na využití PCL nanovláken v životním prostředí, za použití půdních bakterií hub: *Aspergillus oryzae*, *Penicillium caseicolum*, *P. citrinum*, *Mucor* sp., *Rhizopus* sp., *Curvularia* sp. *Cladosporium* sp. Byly připraveny tři druhy nanovlákných vrstev obsahujících PCL nanovlákná s různými průměrnými průměry vláken (330, 360 a 510 nm). Všechny testované houby vyrostly na dvou nanovlákných vrstvách. Ke sledování procesu biodegradability nanovlákných vrstev byla použita SEM. Biodegradabilita PCL se snižovala s průměrem vláken. Tyto výsledky mohou být vodítkem pro aplikace PCL nanovláken v souvislosti s biodegradabilitou [9].

2.4. Porézní nanovláknna

V poslední době je věnován velký zájem el-spinnu jako jedinečné technologii, kterou jsou vytvářena nanovláknna, a to porézní nanovláknna. Tato porézní nanovláknna mají obrovské využití v řadě aplikací. Využívají se při filtracích, jako katalyzátory, dále při a biomolekulárních analýzách a ve tkáňovém inženýrství. Porézní vlákna poskytují více pevných bodů pro umístění buněk a usnadňují difuzi živin, čehož se využívá právě v tkáňovém inženýrství [10] [11] [12].

2.4.1. Porézní, elektrostaticky zvlákněná vlákna z triacetátu celulózy

Studie Han a kol. (r. 2005) pojednává o přípravě ultrajemných porézní vlákna z triacetátu celulózy (CTA). Porézní vlákna byla připravena el-spinnem za použití MC a směsi rozpouštědel MC/ethanolu. Byla zkoumána vnitřní a vnější struktura pórů. Ultrajemná porézní CTA elektrostaticky zvlákněná vlákna obsahovala samostatné kruhovitě póry s úzkým distribučním rozsahem velikosti póru v rozsahu od 50 do 100 nm. V případě ultrajemných elektrostaticky zvlákněných CTA vláken z MC/ethanolu v objemovém poměru 90/10 vznikaly póry velké (od 20 až 500 nm) a vzájemně propojené. Tato struktura pórů byla způsobena fázovou separací vyplývající z rychlého vypařování rozpouštědla během procesu el-spinnu. Nicméně neporézní vlnitá vlákna byla získána z MC/ethanolu v objemovém poměru 85/15 a 80/20. Tento jev byl způsoben díky nižšímu tlaku páry ethanolu, kterého bylo ve směsi rozpouštědel více než v případě 90/10. CTA elektrostaticky zvlákněná vlákna z MC/ethanolu (90/10 obj.) vykazují největší porozitu díky jejich větším pórům uvnitř vláken a většímu průměru vláken.

Porézní struktura byla způsobena fázovou separací díky rychlému vypařování MC během procesu elektrostatického zvláknování. Fáze, která obsahovala více polymeru, formovala vlákno a fáze, která obsahovala více rozpouštědla, dala vzniknout pórům. Jednotlivé póry byly pozorovány rovněž uvnitř vlákna. Tyto póry byly větší než póry na povrchu vláken.

Fázové chování roztoku CTA a těkavost rozpouštědla závisí na poměru MC/ethanol. Předpokládá se, že struktura a velikost pórů jsou ovlivňovány právě tímto poměrem.

Bylo zjištěno, že přídavek ethanolu neovlivnil jen porézní strukturu, ale také průměr vláken.

Můžeme tedy tvrdit, že v případě MC/ethanol byly póry vzájemně propojené a jejich velikost byla 200 – 500 nm.

Neporézní vlnitá struktura byla získána z ostatních směsí rozpouštědel. Přidáním většího množství ethanolu (bod varu = 78 °C) měla rozpouštědla nižší tlak páry a polymer značně ztuhl, následkem čehož vznikla neporézní struktura [10].

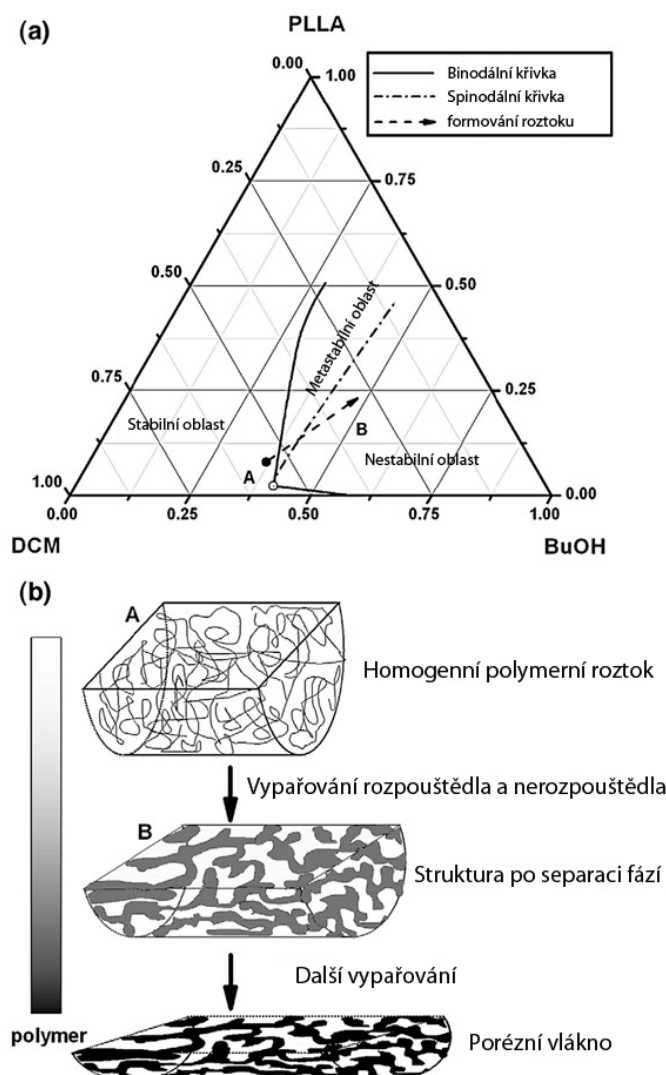
2.4.2. Vysoce porézní vlákna připravená el-spinnem trojsložkového systému nerozpouštědlo/rozpouštědlo/kyselina poly (L-mléčné)

Ve studii Qi Z. a kol. (r. 2009) je prezentována metoda pro výrobu vláken s mikro- až nano-porézní strukturou získaných el-spinnem trojsložkového systému nerozpouštědlo/rozpouštědlo/kyselina poly(L-mléčná). Kyselina poly (L-mléčná) (PLLA) byla rozpuštěna ve směsi DCM (rozpouštědlo pro PLLA), ethanolu (nerozpouštědlo pro PLLA) a butanolu (nerozpouštědlo pro PLLA) v určitém poměru.

Některé roztoky byly připraveny rozpuštěním polymeru ve směsi s různým poměrem rozpouštědla a nerozpouštědla. Koncentrace polymeru byla vždy 8obj.%. PLLA byl rozpouštěn při pokojové teplotě za stálého míchání polymerního roztoku, dokud nebyl polymerní roztok průhledný a homogenní. Vzdálenost kolektoru od tyčky při el-spinnu byla 25 cm. Všechny pokusy byly prováděny při relativní vlhkosti 30-40 %.

Obr. 8a zobrazuje trojsložkový fázový diagram. Počáteční složení polymerního roztoku, vyznačující se pevným kruhem, je situováno ve stabilní oblasti fázového diagramu vně binodální křivky. Čára s šipkou představuje, jak se složení roztoku mění s dalším vypařováním směsi rozpouštědel.

Výsledky experimentu ukazují, že při použití směsi, kde byl ethanol využit jako nerozpouštědlo, porézní vlákna nevznikala, což bylo dáno menšímu rozdílem vypařovacího poměru mezi DMC a ethanolem. Kdežto za použití směsi rozpouštědel DMC/butanol vznikala vlákna porézní. Dáno větším rozdílem vypařovacího poměru mezi DMC a butanolem. Stav kapalina-kapalina nastane, když polymerní roztok poskytne na polymer bohatou a na polymer chudou fázi. Další vypařování rozpouštědla a nerozpouštědla povede k zeskenatění polymeru. Obr. 8b ukazuje schematické zastoupení procesu formování porézních vláken.



Obr.8: *a) Vypočítaný fázový diagram BuOH/DCM/PLLA systému. b) Schematické zastoupení procesu formování porézních vláken [11].*

Při nižším napětí el-spinnu (7 kV) se rozpouštědlo vypařuje rychleji než nerozpouštědlo.

El-spinnem trojsložkového systému nerozpouštědlo/rozpouštědlo/kyselina poly (L-mléčné) přímou cestou byla vytvořena vysoce porézní struktura PLLA vláken. Experimentální výsledky ukazují, že porézní vlákna můžeme vytvořit, je-li rozpouštědlo více těkavé než nerozpouštědlo a použité napětí je dost nízké. Rostoucí poměr nerozpouštědlo/rozpouštědlo (kolem 60/40) je nezbytný, je-li požadována vysoká porozita vláken. Tyto porézní biodegradabilní polymerní vlákna jsou díky velké ploše povrchu a hrubé povrchové struktuře ideální kandidáti pro tkáňové inženýrství [11].

K tvorbě porézních vláken je tedy mj. třeba většího rozdílu teploty varu mezi rozpouštědlem a nerozpouštědlem.

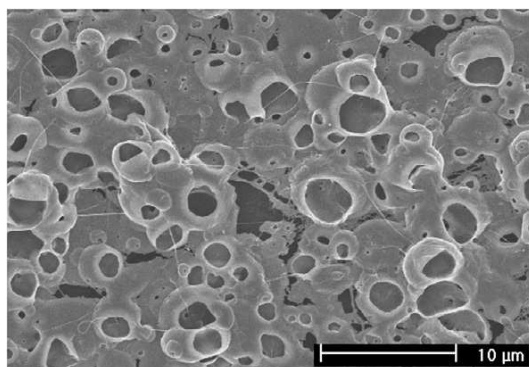
2.4.3. Porézní polymerní částice PCL vytvořené el-spinnem

Ve studii Wu a kol. (r. 2007) je pojednáváno o tom, jak byly el-spinnem připraveny PCL částice s rozdílnou mikrostrukturou. Experiment ukazuje všestrannou schopnost elektrohydrodynamického rozprašovacího procesu při přípravě polymerních PCL porézních částic a vláken.

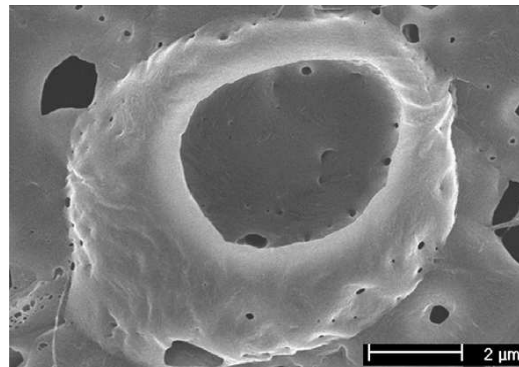
Bylo použito několik roztoků o koncentraci od 1-4 obj.%. PCL byl rozpouštěn v chloroformu a ve směsi rozpouštědel aceton/chloroform. Molekulová hmotnost PCL byla 10 000 g/mol.

Procesem electro sprayingu PCL byly získány částice s průměrnou velikostí $4 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Při velkém rozlišení se zjistilo, že PCL částice mají dva druhy samostatných pórů: malé, téměř kulaté a póry větší než $1 \mu\text{m}$ šestiúhelníkového tvaru.

Velikost částic se zvětšovala s rostoucí porozitou a velikostí pórů.



a)



b)

Obr.9: Porézní částice PCL připravené elektrostatickým zvlákňováním za použití směsi rozpouštědel chloroform/aceton, $c = 2 \text{ obj. \%}$ (pohárkový tvar je dán fázovou separací během vypařování rozpouštědla) [12].

U roztoku PCL (2 hm.%) rozpouštěného v chloroformu vznikala neporézní struktura. Je to přisuzováno rychlému vypařování chloroformu díky slabým interakcím mezi PCL a chloroformem. Při použití 1%-ního roztoku PCL v chloroformu již porézní struktura vznikala, avšak póry byly malé. Póry však nejsou kulovitého tvaru, protože docházelo ke shlukování malých pórů ve větší.

Na Obr. 9 je však již patrná porézní struktura vytvořena ze směsi chloroform/aceton [12].

3. Experimentální část

Cílem experimentální části bylo najít vhodná rozpouštědla pro el-spinn polymeru PCL, vyšetřit vliv vhodných solí na jeho zvláknitelnost a změřit viskozity a povrchová napětí vybraných polymerních roztoků PCL. Dalším cílem byla příprava porézních nanovláken PCL a vysvětlení tvorby pórů uvnitř vláken na základě použití směsí rozpouštědel/nerozpouštědel o různých hodnotách bodů varů.

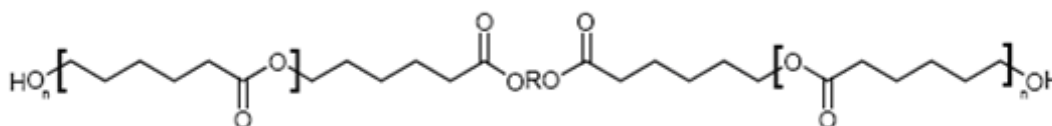
3.1. Použitý polymer a rozpouštědla

3.1.1. Použitý polymer

Byl použit PCL o dvou různých molekulových hmotnostech, a to o molekulové hmotnosti $M_w = 42\,500\text{ g/mol}$ a $M_w = 80\,000\text{ g/mol}$. Oba typy použitých PCL byly od firmy Aldrich.

PCL je vnitřní ester. Jedná se o biologicky degradovatelný polyester s nízkou teplotou tání ($\sim 60^\circ\text{C}$), který se typicky připravuje katalytickou polymerizací s otevřením kruhu ϵ -kapolaktonu (ϵ -CL). Jako katalyzátor se při reakci používá nejčastěji 2-ethylhexanoat cínatý (tzv. cínatý oktanoat). PCL je plně biologicky degradovatelný. Nízká teplota tání z něj činí sloučeninu s obrovským potenciálem v oblasti obalové techniky – například směs PCL se škrobem se používá k výrobě rychle se rozkládajících odpadkových pytlů.

PCL se rozkládá hydrolýzou esterové vazby i při fyziologických podmínkách, proto je možné tento polymer využít mj. v implantační technice. V některých zemích už bylo použití PCL pro medicínské účely schváleno, a tento polymer může být využit jako nosič léčiv (např. v tabletách s postupným uvolňováním aktivní látky), nebo jako materiál pro sešívání vnitřních orgánů či pro implantáty, které se po uzdravení tkáně v organismu rozloží.



Obr. 9: Strukturní vzorec PCL [13].

3.1.2. Použitá rozpouštědla

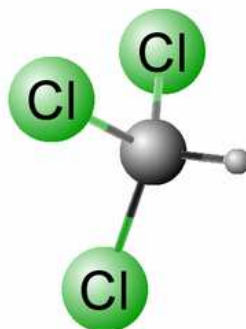
Tato kapitola bude věnována použitým rozpouštědlům pro el - spinn PCL.

Chloroform

V experimentech byl použit chloroform od firmy PENTA.

Chloroform neboli trichlormethan je bezbarvá těkavá, avšak nehořlavá kapalina charakteristického nasládlého zápachu. Jeho páry jsou značně těžší než vzduch (4,12krát), proto se v uzavřených prostorech hromadí u podlahy a obtížně se vyvětrává.

Sumární vzorec chloroformu je CHCl_3 , molární hmotnost 119,378 g/mol, permitivita 4,8 F/m (při 25 °C), teplota varu 61,1 °C, hustota 1,48 g/cm³ (při 25 °C) a rozpustnost ve vodě 7,95 g/l (při 25 °C) [14].



Obr. 10: Molekulární geometrie CHCl_3 [14].

Ethanol

Experimenty byly provedeny s ethanolem od firmy Einecs.

Ethanol nebo ethylalkohol je druhý nejnižší alkohol. Je to bezbarvá kapalina ostré, ale ve zředění příjemné alkoholické vůně, která je základní součástí alkoholických nápojů. Je snadno zápalný a je proto klasifikován jako hořlavina 1. třídy.

Sumární vzorec ethanolu je $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, molární hmotnost 46,07 g/mol, permitivita 24,55 F/m (při 25 °C), teplota varu 78,3 °C, hustota 0,789 g/cm³. S vodou je neomezeně mísitelný [15].



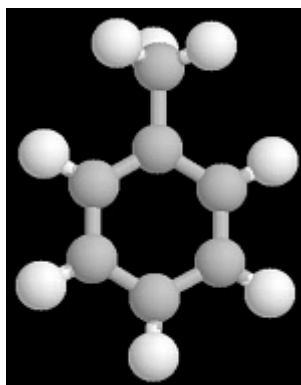
Obr. 11: Prostorový model molekuly ethanolu [15].

Toluen

Pro experimenty byl použit toluen od firmy Lach-Ner s.r.o.

Toluen (methylbenzen) je čirá, ve vodě nerozpustná těkavá kapalina, jejíž páry tvoří se vzduchem třaskavou směs. Patří mezi aromatické uhlovodíky, je zdraví škodlivý.

Sumární vzorec toluenu je C_7H_8 , molární hmotnost 92,14 g/mol, permitivita 2,379 F/m (při 25 °C), teplota varu 110,6 °C, hustota 0,8669 g/cm³ [16].



Obr. 12: Prostorový model toluenu [16].

Isopropanol

Byl použit isopropanol od firmy Penta.

Isopropanol (2-propanol, isopropylalkohol, izopropanol, izopropylalkohol) je organická sloučenina se sumárním vzorcem C_3H_8O . Je to nejjednodušší příklad sekundárního alkoholu, kde je alkoholový uhlík vázán se dvěma dalšími uhlíky. Isopropanol je bezbarvá, hořlavá, silně páchnoucí kapalina.

Molární hmotnost isopropanolu je 60,10 g/mol, permitivita 19,92 F/m (při 25 °C), teplota varu 82 °C, hustota 0,784 (g/cm³) [18] [19] [20] [21].



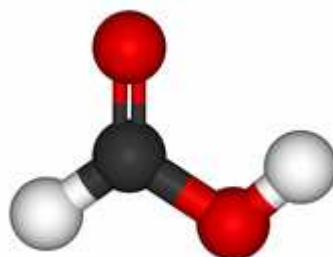
Obr.13: Prostorový model isopropanolu [21].

Kyselina mravenčí

Pro experimenty byla použita kyselina mravenčí od firmy Lach Ner, s.r.o.

Kyselina mravenčí je nejjednodušší karboxylovou (organickou) kyselinou. Z jejího vzorce vyplývá, že na karboxylovou skupinu —COOH je vázán pouze jeden vodík. Je to bezbarvá na vzduchu dýmající ostře páchnoucí kapalina.

Molární hmotnost kyseliny mravenčí je 46,0248 g/mol, permitivita 57,1 F/m (při 25 °C), teplota varu 100,8 °C, hustota 1,22 g/cm³ [22].

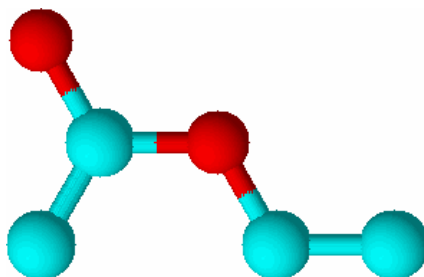


Obr.14: Prostorový tvar molekuly kyseliny mravenčí [22].

Ethylacetát

Experimenty byly prováděny s ethylacetátem firmy Lachema.

Ethylacetát je vysoce hořlavý a dráždí oči. Sumární vzorec ethylacetátu je $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, molární hmotnost 88,11 g/mol, permitivita 1,37 F/m (při 25 °C), teplota varu 76,5 – 77,5 °C, hustota 0,902 g/cm³ [23].



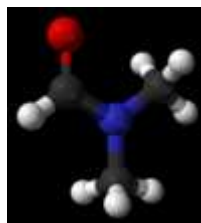
Obr.15: Prostorový tvar molekuly ethylacetátu [24].

DMF

Experimenty byly provedeny s DMF od firmy Penta.

DMF je bezbarvá kapalina mísitelná s vodou a mnoha organickými rozpouštědly. DMF je běžné rozpouštědlo pro chemické reakce. Čistý DMF je bez zápachu, zatímco degradovaný DMF zapáchá po rybách díky přítomnosti dimethylaminu. DMF je polární rozpouštědlo s vysokou teplotou varu.

Sumární vzorec DMF je C_3H_7NO , molární hmotnost 73.09 g/mol, permitivita 36,7 F/m (při 25 °C), teplota varu 153 °C, hustota 0.944 g/cm³ [25].



Obr. 16: Prostorový model DMF [25].

Dioxan

Byl použit dioxan od firmy Lachema.

Dioxan je bezbarvá těkavá kapalina, slabě éterického zápachu. Po chemické stránce je to heterocyklická sloučenina s jedním šestičlenným kruhem, obsahujícím dva kyslíkové atomy.

Sumární vzorec dioxanu je $C_4H_8O_2$, molární hmotnost 88,10632 g/mol, permitivita 2,209 F/m (při 25 °C), teplota varu 101,5 °C, hustota 1,033 g/cm³ [26].

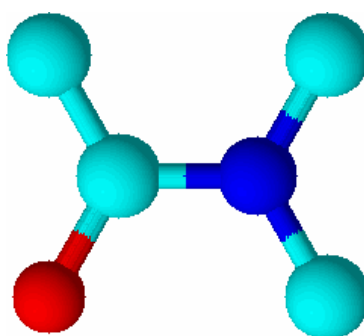


Obr. 17: Prostorový tvar molekuly dioxanu [26].

DMA

Experimenty byly provedeny s DMA od firmy Aldrich.

DMA je polární organické rozpouštědlo. Je bezbarvý. Sumární vzorec DMA je C_4H_9NO , molární hmotnost 87,12 g/mol, permitivita 37,78 F/m (při 25 °C), teplota varu 165 °C, hustota 0,94 g/cm³ [27].



Obr. 18: Prosotorový tvar molekuly DMA [28].

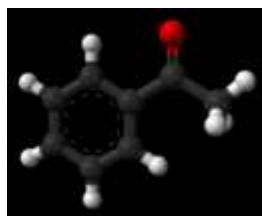
Acetofenon

V experimentech byl použit acetofenon firmy Lachema.

Acetofenon (nebo také fenylmethylketon, acetylbenzen) je organická sloučenina patřící do skupiny ketonů. Jedná se o bezbarvou látku původně používanou jako hypnotikum, nyní v parfumerii.

Acetofenon je rozpustný ve vodě, ethanolu, ethyletheru a koncentrované kyselině sírové. Acetofenon má intenzivní příjemný zápach.

Sumární vzorec acetofenonu je C_8H_8O , molární hmotnost 120,15 g/mol, permitivita 17,29 F/m (při 25 °C), teplota varu 202,0 °C, hustota 1,0281 g/cm³ (20 °C) [29] [30] [31].



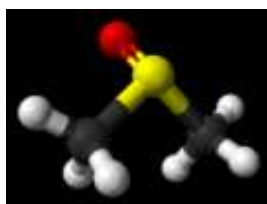
Obr. 19: Prostorový model acetofenonu [29].

DMSO

Experimenty byly provedeny s DMSO od firmy Penta.

Tato bezbarvá tekutina je důležitým polárním rozpouštědlem. Rozpouští polární i nepolární sloučeniny a je rozpustný v mnoha organických rozpouštědlech a ve vodě. Její charakteristickou vlastností je, že dokáže rychle pronikat do pokožky.

Sumární vzorec DMSO je C_2H_6OS , molární hmotnost 78,13 g/mol, permitivita 46,68 F/m (při 25 °C), teplota varu 189 °C, hustota 1,1004 g/cm³ [32].



Obr. 20: Prostorový model DMSO [33].

1,1,2,2-tetrachlorethan

Byl použit 1,1,2,2 – tetrachlorethan od firmy Penta.

1,1,2,2-tetrachlorethan je bezbarvá nebo světle hnědá hustá kapalina s etherovým zápachem. Je těkavý, rozpustný v alkoholech a etheru.

Dříve se 1,1,2,2-tetrachlorethan šířeji používal jako rozpouštědlo a jako meziprodukt při průmyslové výrobě trichlorethylenu, tetrachlorethylenu a 1,2-dichlorethylenu. Ve Spojených státech se však už dnes nepoužívá kvůli obavám z jeho toxicity.

Sumární vzorec 1,1,2,2-tetrachlorethanu je $C_2H_2Cl_4$, molární hmotnost 166 g/mol, permitivita 8,2 F/m (při 25 °C), teplota varu 146,5°C, hustota 1,58 g/cm³, rozpustnost ve vodě 2,87 g/l [34].



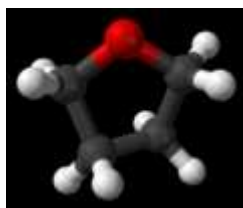
Obr. 21: Prostorový tvar molekuly 1,1,2,2-tetrachlorethanu [35].

THF

Experimenty byly provedeny s THF od firmy Lach Ner, s.r.o.

THF je bezbarvá s vodou mísitelná kapalina s nízkou viskozitou. Jedná se o heterocyklickou sloučeninu. Je běžně užíván jako moderní chemické organické rozpouštědlo. THF je vysoce hořlavý, může vytvářet výbušné peroxidy. Dráždí oči a dýchací orgány.

Sumární vzorec THF je C_4H_8O , molární hmotnost 72,11 g/mol, permitivita 7,58 F/m (při 25 °C), teplota varu 66 °C, hustota 0,8892 g/cm³ [36] [37].



Obr.22: *Prostorový model THF [36].*

3.2. Použitá zařízení

3.2.1. Zařízení pro el-spinn roztoků polymerů

El-spinn se prováděl zvlákňováním z „tyčky“ (Obr. 21). Princip el-spinnu je uveden v Kap. 2.2.1..



Obr. 23: Schéma zařízení pro el-spinn pomocí „tyčky“.

3.2.2. Zařízení pro měření viskozity roztoků polymerů

Měření viskozity probíhalo na přístroji HAAKE RotoVisco 1. HAAKE RotoVisco 1 je klasický rotační viskozimetr. Díky regulovatelné rychlosti motoru v kombinaci s točivým momentem měřicího systému dosáhneme přesnosti a spolehlivosti přístroje. Přístroj je navíc opatřen automatickým zvedacím systémem.

Přístroj je určen pro studium viskoelastických vlastností kapalin. Mimo širokorozsahové měření viskozity kapalin (rozsah 1 až 105 mPas) a její časové závislosti lze měřit jejich tokové chování, studovat tixotropii a deformační chování látek, stanovovat bod tečení vysoce viskózních materiálů. Všechna měření lze provádět za podmínek kontrolované teploty v rozsahu -20 až $+200$ °C [38].



Obr. 24: Klasický rotační viskozimetr [38].

3.2.3. Zařízení pro měření povrchového napětí

Povrchové napětí bylo naměřeno na přenosném bublinkovém tenziometru PocketDyne. PocektDyne je přístroj pro rychlé a snadné určení dynamického povrchového napětí kapalin metodou měření tlaku v bublinkách.

Protože povrchové napětí kapaliny závisí na teplotě, je teplota kapaliny měřena spolu s dynamickým povrchovým napětím. Tím jsou zaznamenány nejdůležitější parametry testu.

Konstrukce a princip činnosti

PocketDyne měří tlak, který je potřebný k vytlačení bublinky z kapiláry do kapaliny. Během této procedury dosáhne tlak maximální hodnoty, který je ukazatelem povrchového napětí kapaliny.

Čerpadlo tlačí vzduch do kapaliny teflonovou kapilárou a současně je měřen průběh tlaku vysoce citlivým tlakovým čidlem. Z hodnoty maximálního tlaku, kterou získáme, přístroj vypočítá povrchové napětí a vypočítanou hodnotu zobrazí na displeji.

Protože povrchové napětí závisí také na teplotě měřené kapaliny, je za zasunutou kapilárou umístěné teplotní čidlo. Naměřená teplota se zobrazuje a ukládá s hodnotou naměřeného povrchového napětí.

PocketDyne je napájen výkonným akumulátorem, který se nabíjí dodanou nabíječkou. Stejná nabíječka se používá pro napájení PocketDyne přímo ze sítě [39] [40].



Obr. 25: Přenosný bublinkový tenziometr PocketDyne.

3.3. Elektrostatické zvlákňování PCL

Tato kapitola bude věnována samotnému el-spinnu PCL. Nejprve je nastíněn postup výpočtu HSP pro PCL, dále pak faktory, které ovlivňovaly výběr rozpouštědel. Poté jsou zmíněny použité roztoky a kapitolu zakončují výsledky a diskuze k el-spinnu PCL.

3.3.1. Výpočet HSP pro PCL

Jak bylo uvedeno v teoretické části, tak HSP rozpouštědel je možné vyhledat v tabulkách. Nalezení HSP polymeru není zcela jednoduché a jsou známy některé metody, kterými tyto hodnoty lze předpovědět. Pro experimentální část byly vybrány dvě metody využívající výpočtu HSP polymeru na základě znalosti skupinových příspěvků (viz. Kap. 2.1.3.6.).

1. Výpočet HSP pro PCL podle Krevelena:

Při výpočtu bylo postupováno podle Hoftyzera-Van Krevelena dle rovnic č. 4, 5 a 6. Hustota PCL $\rho_{\text{PCL}} = 1,145 \text{ g/mol}$, molární hmotnost $M_{\text{PCL}} = 114 \text{ g/mol}$.

Za F_{di} , F_{pi} a E_{hi} bylo dosazováno z následující tabulky:

Tab. 3: Tabulka hodnot F_{di} , F_{pi} a E_{hi} dle Hoftyzera-Van Krevelena pro PCL.

Strukturní skupina	$F_{\text{di}}[\text{J}^{1/2}\text{cm}^{1/2}/\text{mol}]$	$F_{\text{pi}}[\text{J}^{1/2}\text{cm}^{1/2}/\text{mol}]$	$E_{\text{hi}}[\text{J}^{1/2}\text{cm}^{1/2}/\text{mol}]$
-CH ₂ -	270	0	0
-COO-	390	490	7000

Hodnoty HSP pro PCL podle Krevelena po dosazení vyšly:

$$\delta_{\text{D}} = 17,5 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_{\text{P}} = 4,9 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_{\text{H}} = 8,4 \text{ MPa}^{1/2}$$

2. Výpočet HSP pro PCL podle Hoye:

Výpočet byl proveden pomocí programu Hoy Application by Computer Chemistry Consultancy. Tento program po zadání počtu strukturních jednotek PCL spočítá jednotlivé parametry složek rozpustnosti polymeru.

Hodnoty HSP pro PCL podle Hoye vyšly:

$$\delta_D = 16,8 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_P = 9,7 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_H = 7,9 \text{ MPa}^{1/2}$$

3. Podle kapitoly 2.1.3.6. lze počítat se zprůměrovanými hodnotami Krevelena a Hoye.

Toho bylo využito v 3D grafu HSP (viz. následující kapitola 3.1.3).

Zprůměrované hodnoty Krevelena a Hoye:

$$\delta_D = 17,2 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_P = 7,3 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_H = 8,2 \text{ MPa}^{1/2}$$

3.3.2. Stanovení HSP rozpouštědel a jejich směsí

HSP rozpouštědel je možné vyhledat v tabulkách. Pro výpočet HSP směsí rozpouštědel platí výpočet podle objemového zastoupení.

V tabulkách byly vyhledány hodnoty HSP pro jednotlivá rozpouštědla. Následně se určil vzájemný objemový poměr použitých rozpouštědel a procentuální díl se vynásobil hodnotou HSP pro určité rozpouštědlo (viz. př....).

Např. pro směs THF/DMSO (9/1 obj.):

$$\text{HSP pro THF: } \delta_d = 16,8 \text{ MPa}^{1/2}, \delta_p = 5,7 \text{ MPa}^{1/2}, \delta_h = 8 \text{ MPa}^{1/2}.$$

$$\text{HSP pro DMSO: } \delta_d = 18,4 \text{ MPa}^{1/2}, \delta_p = 16,4 \text{ MPa}^{1/2}, \delta_h = 10,2 \text{ MPa}^{1/2}.$$

$$\text{výsledný HSP směsi: } \delta_d = 0,9 \cdot 16,8 + 0,1 \cdot 18,4 = 16,96 \text{ MPa}^{1/2}.$$

$$\delta_p = 0,9 \cdot 5,7 + 0,1 \cdot 16,4 = 6,77 \text{ MPa}^{1/2}.$$

$$\delta_h = 0,9 \cdot 8 + 0,1 \cdot 10,2 = 8,22 \text{ MPa}^{1/2}.$$

Vycházelo se z HSP čistých rozpouštědel dle Hansenovi tabulky rozpouštědel (Tab. č.2: HSP čistých rozpouštědel, kap. 2.1.3.7. HSP pro rozpouštědla). HSP směsí rozpouštědel jsou v Tabulce č. 5.

Tab. 4: HSP směsí rozpouštědel

Rozpouštědla	Obj. poměr	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]
chloroform/ethanol	7/3	17,2	4,8	9,8
	9/1	17,6	3,7	7,1
toluen/isopropanol	25/75	16,4	4,9	12,8
	4/6	16,7	4,2	10,6
	1/1	16,9	3,8	9,2
	75/25	17,5	2,6	5,6
toluen/DMA	7/3	17,6	4,4	4,5
ethylacetát/DMA	8/2	16,0	6,5	7,8
ethylacetát/DMSO	9/1	16,1	6,4	7,5
	8/2	15,8	5,3	7,2
	7/3	16,6	8,6	8,1
ethylacetát/DMA/dioxan	6/2/2	16,6	5,8	7,8
ethylacetát/DMSO/dioxan	7/2/1	16,6	7,2	7,8
ethylacetát/ethanol	9/1	15,8	5,7	8,4
ethylacetát/kyselina mravenčí	9/1	15,7	5,9	8,1
acetofenon/isopropanol	6/4	18,1	7,6	8,8
acetofenon/DMSO	9/1	19,5	9,4	4,4
tetrachlorethan/DMF	8/2	18,5	6,8	6,5
THF/DMF	1/1	17,1	9,7	9,7
	8/2	16,9	7,3	8,7
THF/DMSO	1/1	17,6	11,1	9,1
	8/2	17,1	7,8	8,4
	9/1	16,9	6,8	8,2

3.3.3. Výběr rozpouštědel

Použitá rozpouštědla byla vybírána na základě rešerší v úvodu práce, dále podle hodnot HSP, hodnot bodů varů a permitivity. Byla vybrána rozpouštědla s bodem varu co nejnižším, aby nedocházelo k odpařování rozpouštědla během el-spinnu z tyčky. Na druhou stranu hodnota permitivity byla volena vysoká, aby el-spinn probíhal co možná nejlépe.

Na základě znalosti HSP polymeru a rozpouštědel byl zkonstruován graf, pomocí něhož bylo možné určit, která rozpouštědla budou polymer rozpouštět a která ne. Pro přehlednost byly výsledky zaneseny do tabulky a grafu (viz. obr. 26 a Tab. č. 4). V grafu jsou zaznamenána rozpouštědla zeleně a nerozpouštědla červeně. Jedná-li se o rozpouštědlo, leží v rozpustnostní sféře PCL, jedná-li se o nerozpouštědlo, leží mimo tuto sféru. Žlutý bod tvoří okraj rozpustnostní sféry. Byly měněny poměry směsi toluen/isopropanol od 75/25 do 25/75. Při poměru 25/75 došlo k nerozpouštění polymeru za daných podmínek (teplota 20°C, rozpouštěno 24 hodin). Z toho pak byla zvolena směs tolenu/isopropanolu (25/75) jako bod pro okraj rozpustnostní sféry PCL – žlutý bod.

Poloměr rozpustnostní sféry - 5,2.

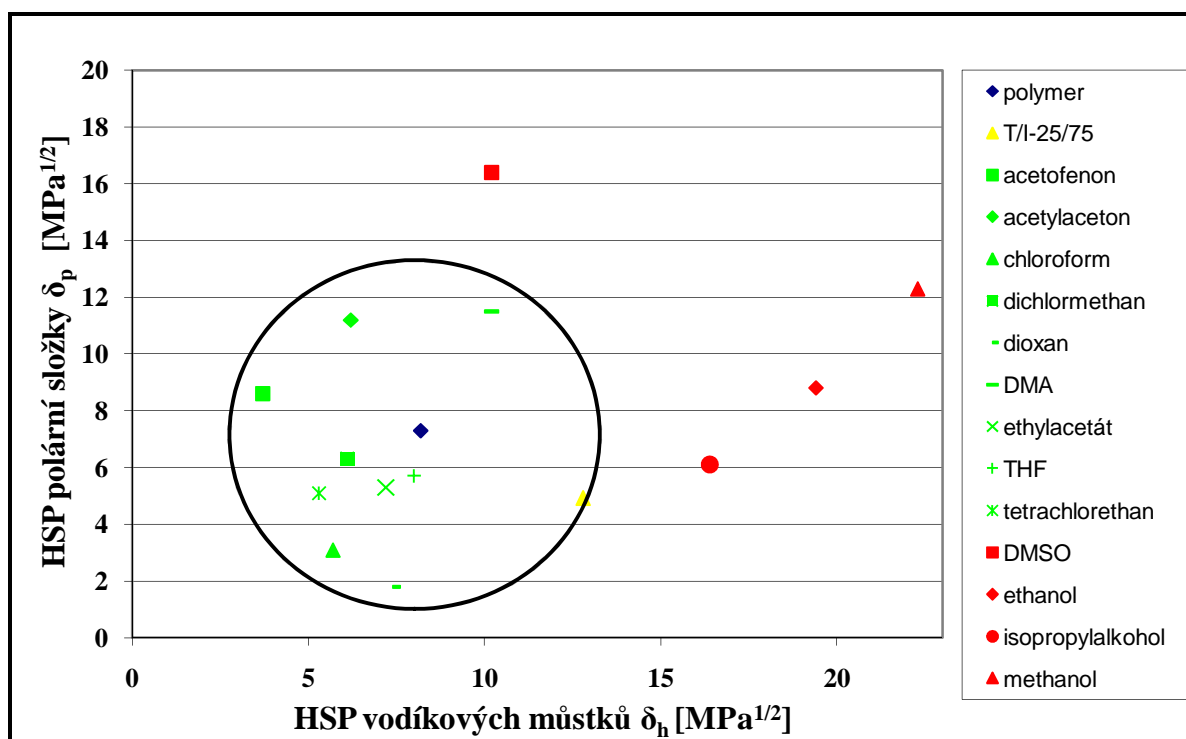
výpočet poloměru rozpustnostní sféry:

HSP pro PCL: $\delta_P = 7,3 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_H = 8,2 \text{ MPa}^{1/2}$ (v 2D grafu zanedbána disperzní složka).

HSP pro toluen/isopropanol (25/75): $\delta_P = 4,9 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_H = 12,8 \text{ MPa}^{1/2}$.

Výsledný poloměr se pak spočítá jako vzdálenost dvou bodů v rovině:

$$\sqrt{(7,3 - 4,9)^2 + (8,2 - 12,8)^2} = 5,2.$$



Obr. 26: Graf HSP pro rozpouštědla a nerozpouštědla PCL.

Tab. 5: Tabulka rozpouštědel a nerozpouštědel pro PCL[41].

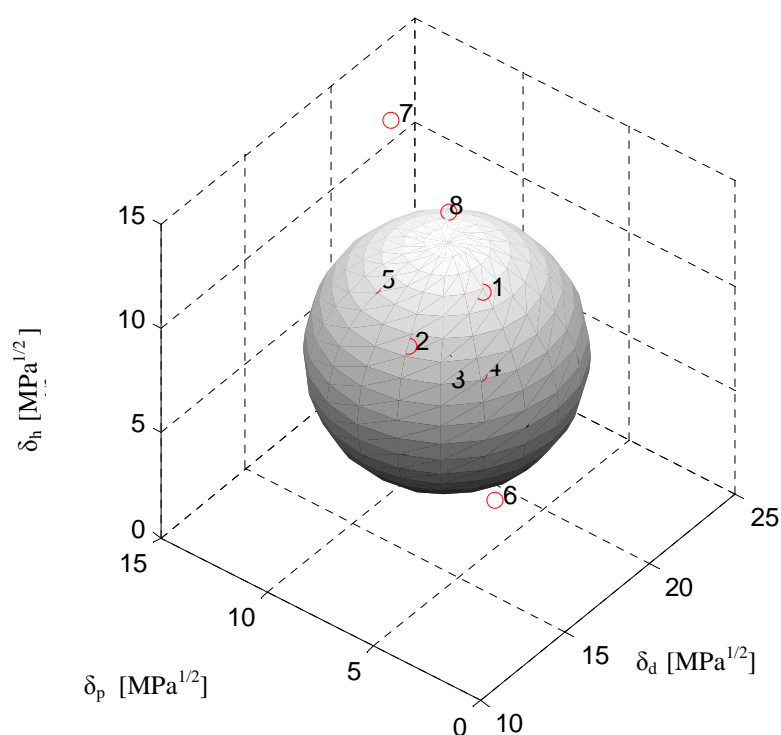
Rozpouštědla	Nerozpouštědla
acetofenon	DMSO
acetylaceton	ethanol
chloroform	isopropylalkohol
dichlormethan	methanol
dioxan	
DMA	
ethylacetát	
tetrachlorethan	
THF	

3.3.4. Příprava roztoků

Aby bylo možné PCL zvláknit, bylo ho nutné nejprve rozpustit a připravit z něj roztok. Roztoky byly připraveny v laboratoři. Do roztoků byl přidáván polymer o molekulové hmotnosti $M_w = 42\,500$ g/mol či $M_w = 80\,000$ g/mol.

Byly připravovány polymerní roztoky o hmotnostní koncentraci od 5 do 20 %. Polymer se rozpouštěl 24 hodin při pokojové teplotě. Rozpouštění bylo urychleno použitím magnetického míchadla.

Jak již bylo řečeno, použitá rozpouštědla byla mj. vybírána podle hodnot HSP. V počítačovém programu Matlab byl vytvořen 3D graf (Obr. 27), podle kterého se dalo posléze ověřit, kde HSP směsi vybraných rozpouštědel leží vůči HSP polymeru. Leží-li uvnitř rozpustnostní sféry, polymer se rozpouští. Leží-li vně rozpustnostní sféry, polymer se nerozpouští. Na hranici rozpustnostní sféry dochází k částečnému rozpuštění polymeru. Pro střed koule se použila zprůměrovaná hodnota podle Krevelena a Hoya (viz. kapitola 3.3.1. Výpočet HSP pro PCL).



Obr. 27: Hansenův graf rozpustnostní sféry pro PCL.

legenda:

- 1..... toluen/isopropanol – 25/75
- 2..... ethylacetát/DMSO – 7/3
- 3..... ethylacetát/DMA 8/2
- 4..... tetrachlorethan/DMF – 8/2
- 5..... THF/DMSO 9/1
- 6..... diethylether
- 7..... ethanol
- 8..... isopropylalkohol

Pro přehlednost budou však v práci uváděny 2-D grafy.

3.3.5. Průběh el-spinnu PCL z čistých rozpouštědel či jejich směsí

V této kapitole jsou uvedeny dvě tabulky s použitými rozpouštědly. V první tabulce (Tab. č. 6) jsou rozpouštědla, ve kterých byl rozpouštěn PCL o molekulové hmotnosti $M_w = 80\,000$ g/mol.

Ve druhé tabulce (Tab. č. 7) jsou uvedena rozpouštědla, ve kterých byl rozpouštěn PCL s molekulovou hmotností $M_w = 42\,500$ g/mol.



Jelikož se při el-spinnu více osvědčil PCL o molekulové hmotnosti $M_w = 42\,500$ g/mol, byl v experimentální práci využíván častěji.

Hmotnostní koncentrace byla volena od 6 do 20 %, nejvíce se však osvědčily 10-ti procentní roztoky.

Tab. 6: Seznam použitých rozpouštědel s PCL o molekulové hmotnosti $M_w = 80\,000$ g/mol

Rozpouštědla	Objemový poměr	Koncentrace [hm.%]
chloroform/ethanol	7/3	15
toluen/isopropanol	4/6	15
toluen/isopropanol	1/1	12
toluen/isopropanol	75/25	15
toluen/isopropanol	75/25	12
toluen/DMA	7/3	10
ethylacetát/DMA	8/2	12
ethylacetát/DMA	8/2	10
ethylacetát/DMSO	9/1	5
ethylacetát/DMSO	9/1	7
acetofenon/isopropanol	6/4	12
tetrachlorethan/DMF	8/2	12
tetrachlorethan/DMF	8/2	8
kyselina mravenčí	-	15

Tab. 7: Seznam použitých rozpouštědel s PCL o molekulové hmotnosti $M_w = 42\,500\text{ g/mol}$

Rozpouštědla	Objemový poměr	Koncentrace [hm.%]
toluen/isopropanol	1/1	17
toluen/isopropanol	4/6	17
toluen/isopropanol	75/25	15
toluen/isopropanol	75/25	10
ethylacetát/DMA	8/2	12
ethylacetát/DMA	8/2	10
ethylacetát/DMA	8/2 + kapka DMSO	10
ethylacetát/DMA/dioxan	6/2/2	10
ethylacetát/DMSO	7/3	10
ethylacetát/DMSO	8/2	10
ethylacetát/DMSO	9/1	10
ethylacetát/DMSO	8/2 + kapka TEAC	10
ethylacetát/DMSO/dioxan	7/2/1	10
ethylacetát/ethanol	9/1	10
ethylacetát/kyselina mravenčí	9/1	10
chloroform/ethanol	9/1	10 obj. %
chloroform/ethanol	9/1	10
chloroform/ethanol	9/1, poté smícháno s DMSO v poměru 1/1	10
chloroform/ethanol	9/1, poté smícháno s DMSO v poměru 8/2	10
acetofenon/DMSO	9/1	8
tetrachlorethan/DMF	8/2	10
tetrachlorethan/DMF	8/2	8
tetrachlorethan/DMF	8/2	6
THF/DMF	1/1	10
THF/DMF	1/1	9
THF/DMF	8/2	8
THF/DMSO	1/1	10
THF/DMSO	1/1	9
THF/DMSO	9/1	10
THF/DMSO	9/1	9
THF/DMSO	9/1	8
THF/DMSO	8/2	10
kyselina mravenčí	-	20

3.4. Tabulka výsledků

Tabulka č. 8 shrnuje rozpouštědla, kde el-spinn probíhal nejlépe. Uvedené roztoky jsou desetiprocentní, není – li uvedeno jinak.

Všechny roztoky v této tabulce obsahují PCL o $M_w = 42\,500$ g/mol.

Tab. 8: Nejlepší výsledky el-spinnu PCL

Rozpouštědla	Objemový poměr rozpouštědel	El-spinn probíhá výborně (+ +), probíhá (+)
ethylacetát/DMSO	8/2	+
ethylacetát/DMSO/dioxan	7/2/1	++
tetrachlorethan/DMF	8/2	+
THF/DMF	1/1	++
THF/DMF	1/1, c = 9 hm. %	+
THF/DMF	8/2	+
THF/DMSO	1/1	++
THF/DMSO	9/1	++
THF/DMSO	9/1, c = 9 hm. %	++
THF/DMSO	9/1, c = 8 hm. %	++

3.3.6. Závěr k el-spinnu PCL

U roztoku toluen/isopropanol (4/6 obj.%, 15 hm.% PCL o $M_w = 80\,000$ g/mol) nedocházelo k dobrým výsledkům el-spinnu. PCL byl navíc rozpuštěn jen částečně a bylo u něj pozorováno mléčné zakalení. Při el-spinnu docházelo ke vzniku Taylorových kuželů, roztok však zatuhl na tyčce. Nesnadný průběh el-spinnu je dán tím, že je tato směs umístěna v grafu ve větší vzdálenosti od centra rozpustnostní sféry PCL (viz. Obr. 26).

Při použití roztoku toluen/isopropanol (75/25 obj.%, 12 hm.% PCL o $M_w = 80\,000$ g/mol) probíhal el-spinn již lépe, ale stále nevznikala nanovlákněná vrstva. Tato směs je rovněž v grafu umístěna ve větší vzdálenosti od centra rozpustnostní sféry PCL.

Výborných výsledků el-spinnu bylo dosaženo při použití směsi THF/DMSO (1/1 obj.%, 10 hm.% roztok PCL o $M_w = 42\,500$ g/mol). Tato směs má HSP umístěn nepatrně od centra rozpustnostní sféry polymeru (viz. Obr. 28). El-spinnu zřejmě napomohlo, že DMSO má vysokou hodnotu permitivity (46,68 F/m).

Pěkné výsledky průběhu el-spinnu byly pozorovány i u směsi THF/DMF (1/1 obj. %), zejména při použití 10 hm.% roztok PCL o $M_w = 42\,500$ g/mol. El-spinnu napomohla rovněž vysoká hodnota permitivity DMF (36,7 F/m).

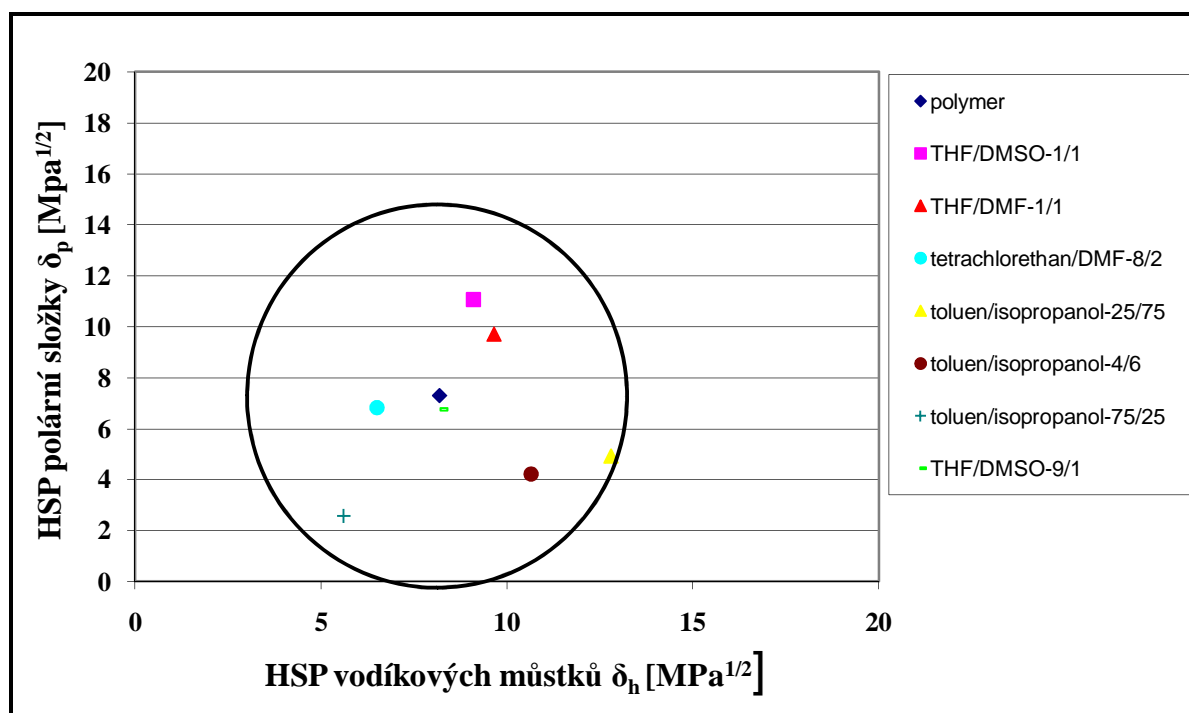
U směsi tetrachlorethan/DMF (8/2 obj.%, 10 hm.% roztok PCL o $M_w = 42\,500$ g/mol) byl rovněž zaznamenán dobrý průběh el-spinnu. HSP této směsi leží nepatrně od centra rozpustnostní sféry polymeru. Navíc hodnota permitivity DMF je vyšší, což el-spinnu napomáhá. U této směsi byl navíc pozorován další jev. Při zvětšení plochy (přidáním nástavce na tyčku), ze které se zvlákňuje, došlo ke zlepšení průběhu el-spinnu. Podobný jev byl pozorován i u směsi THF/DMF (1/1 obj.%, 9 hm.% roztok PCL o $M_w = 42\,500$ g/mol).

Hmotnostní koncentrace PCL roztoků byla volena od 6 do 20 %, nejvíce se však osvědčily 10-ti procentní roztoky.

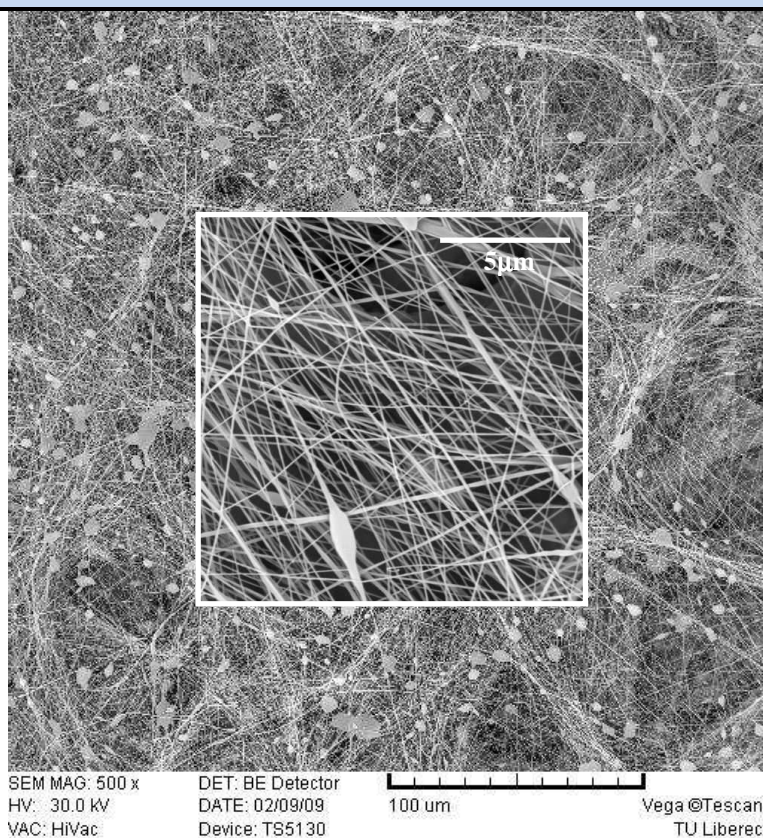
U směsi THF/DMSO (9/1 obj.%) však byly zaznamenány výborné výsledky i s roztoky o koncentraci 8 či 9 hm.%.

Obecně lze konstatovat, že se více osvědčily roztoky s PCL o molekulové hmotnosti $M_w = 42\,500$ g/mol. Roztoky s PCL o molekulové hmotnosti $M_w = 80\,000$ g/mol byly příliš viskózní, což nemá pozitivní vliv na průběh el-spinnu. V tomto případě by bylo nutné vyzkoušet roztoky o nižší koncentraci, než které byly použity v této práci.

Obecně, el-spinn probíhal lépe ze směsí rozpouštědel, která měla HSP umístěna blíže polymeru HSP, viz Obr. 28. V opačném případě, kdy HSP směsí rozpouštědel byl umístěn ve větší vzdálenosti od HSP polymeru, el-spinn probíhal hůře.



Obr. 28: HSP použitých rozpouštědel.

THF/DMF – 1/1 (obj.), 10 hm.% roztok PCL ($M_w = 42\,500\text{g/mol}$)

Došlo k tvorbě nanovláken. HSP směsí rozpouštědel leží nepatrně vzdáleny od centra rozpustnostní sféry. El-spinnu napomohla rovněž i vysoká hodnota permitivity DMF (36,7 F/m).

3.4. Vliv vhodných solí a dalších chemických látek na průběh el-spinnu

V této kapitole bude pojednáno o tom, jak různé soli a jiné chemické látky ovlivňují el-spinn PCL.

3.4.1. Seznam použitých solí a chemikálií

Celkem byly použité dva druhy solí:

- ▶ nasycený roztok NaCl
- ▶ tetraethylamoniumchlorid (TEAC)

Další použité chemické látky ovlivňující el-spinn:

- ▶ povrchově aktivní látka - Triton
- ▶ rozpouštědlo DMSO s vysokou hodnotou permitivity

3.4.2. Pozorování a výsledky

Pozorované polymerní roztoky jsou zaneseny do tabulek č. 7 a 8. V první tabulce č. 7 jsou uvedeny roztoky, kam se soli přidávaly až před samotným el-spinnem. Druhá tabulka č. 8 pak zahrnuje použití rozpouštědla DMSO v různých směsích rozpouštědel, který byl přidáván spolu s polymerem a společně míchán 24 hodin.

Tab. 9: Tabulka použitých chemických látek a jejich vliv na el-spinn (přidáno až před zvlákňováním).

Rozpouštědla	Objemový poměr rozpouštědel	Koncentrace polymerního roztoku [hm.%]	M _w PCL [g/mol]	Použité chemikálie – zlepšení průběhu el-spinnu
THF/DMF	1/1	10	42 500	TEAC – ne Triton – ne
kyselina mravenčí	-	15	80 000	Triton – ne NaCl – ne
ethylacetát/DMA/dioxan	6/2/2	10	42 500	TEAC – ne
ethylacetát/kyselina mravenčí	9/1	10	42 500	TEAC – ne

Tab. 10: Vliv DMSO na el-spinn (přidáno 24 hodin před zvlákňováním)

Rozpouštědla	Objemový poměr rozpouštědel	Koncentrace polymerního roztoku [hm.%]	M _w PCL [g/mol]	Zlepšení průběhu el-spinnu
ethylacetát/DMSO	8/2	10	42 500	ano
THF/DMSO	1/1	10	42 500	ano
ethylacetát/DMSO/dioxan	7/2/1	10	42 500	ano
THF/DMSO	9/1	10	42 500	ano
THF/DMSO	9/1	8	42 500	ano

3.4.3. Závěr

Jak je z tabulek patrné, nejlepší vliv na el-spinn má DMSO, a to, když je přidáno do roztoku spolu s polymerem den před zvlákňováním a v roztoku pečlivě promíchán.

Je to dáno jeho vysokou permitivitou (46,68 F/m), která napomáhá el-spinnu. V ostatních případech, při přidání Tritonu, TEAC či nasyceného roztoku NaCl ke zlepšení průběhu el-spinnu PCL nedošlo.

V případě ethylacetátu/DMSO (8/2 obj.), THF/DMSO (1/1 obj., 9/1 obj.) a ethylacetát/DMSO/dioxan (7/2/1 obj.) došlo ke skvělým výsledkům el-spinnu PCL.

U směsi THF/DMF (1/1 obj.) došlo rovněž ke skvělým výsledkům el-spinnu, avšak přidání TEAC či Tritonu průběh nikterak nevylepšilo. U kyseliny mravenčí a směsi ethylacetát/kyselina mravenčí (9/1 obj.) nebyl zaznamenán intenzivní průběh el-spinnu a ani přidání dalších chemikálií nepomohlo. U směsi ethylacetát/DMA/dioxan (7/2/1 obj.) el-spinn probíhal a nanovláknena vznikala, ovšem přidání TEAC už výsledky dále nezlepšoval.

3.5. Měření viskozit a povrchového napětí polymerních roztoků

V laboratoři byly měřeny hodnoty viskozit a povrchových napětí vybraných polymerních roztoků PCL. Tato měření se prováděla z důvodu zjištění, zda dochází ke změně viskozity a povrchového napětí polymerního roztoku PCL pouhou změnou rozpouštědel.

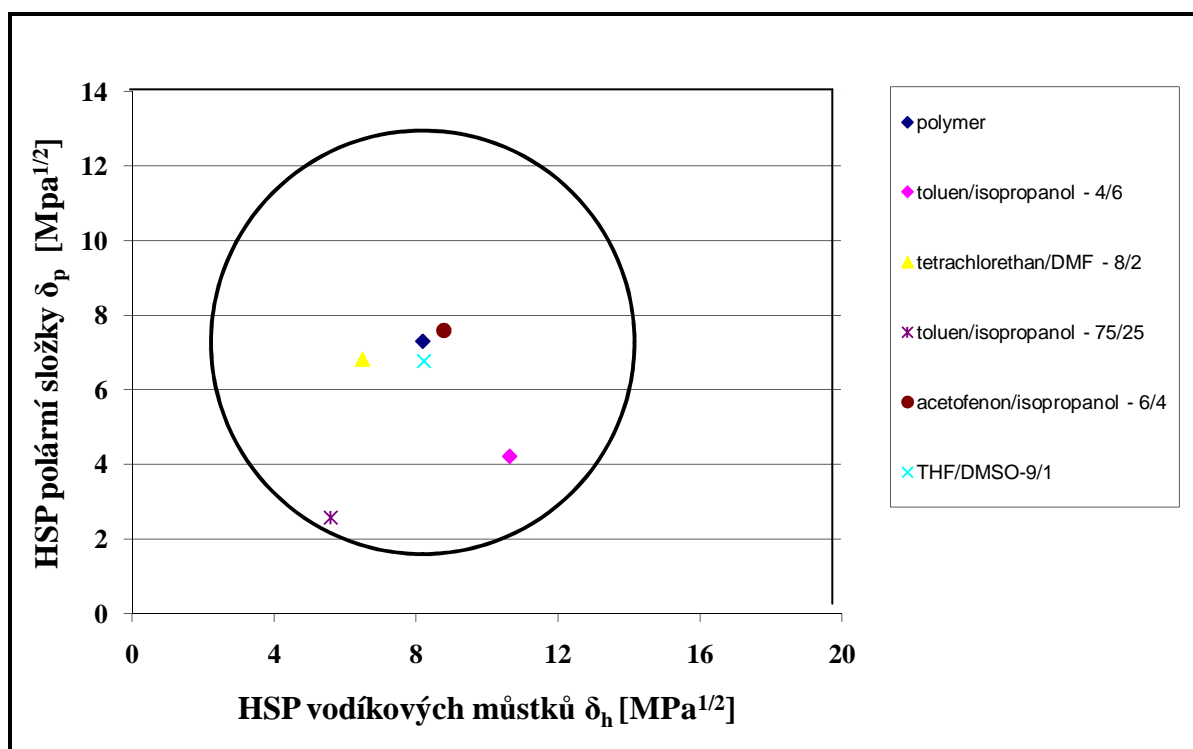
3.5.1. Měření viskozit

Viskozita byla měřena na přístroji HAAKE RotoVisco 1 (viz. kapitola 3.2.2.). Bylo testováno 5 vzorků. Pro testování byly vybrány polymerní roztoky, kde byl rozpouštěn 1 g PCL o molekulové hmotnosti 42 500g/mol v 8 ml různých směsí rozpouštědel.

Seznam testovaných roztoků

- ▶ tetrachlorethan/DMF – 8/2 (obj.)
- ▶ acetofenon/isopropanol – 6/4 (obj.)
- ▶ toluen/isopropanol – 4/6 (obj.)
- ▶ toluen/isopropanol – 75/25 (obj.)
- ▶ THF/DMSO-9/1 (obj.)

Pro rozpouštění polymeru byly vybrány směsi rozpouštědel z různých sfér rozpustnosti Hansenova 2D grafu, aby se následně mohly porovnávat vlastnosti polymerních roztoků. Směsi rozpouštědel tetrachlorethan/DMF (8/2 obj.), THF/DMSO (9/1 obj.) a acetofenon/isopropanol (6/4 obj.) leží poblíž středu rozpustnostní sféry polymeru viz obr. 9. Další dvě směsi rozpouštědel - toluen/isopropanol (4/6 a 75/25 obj.) leží mimo střed rozpustnostní sféry Hansenova 2D grafu viz obr. 29.



Obr. 29: HSP polymeru a směsí rozpouštědel použitých roztoků pro testování viskozit.

3.5.1.1. Výsledky měření viskozit

Výsledky měření viskozit jsou shrnuty do tabulky č 10.

Tab. 11: Tabulka viskozit roztoků.

Rozpouštědla	Objemový poměr rozpouštědel	Viskozita η [mPa/s]
tetrachlorethan/DMF	8/2	538
acetofenon/isopropanol	6/4	302
toluen/isopropanol	4/6	182
toluen/isopropanol	75/25	159
THF/DMSO	9/1	154

Podle naměřených viskozit, polymerní roztoky namíchané ze směsí rozpouštědel toluen/isopropanol (4/6 a 75/25 obj.) a THF/DMSO (9/1 obj.) dosahovaly nejnižších viskozit. Naproti tomu roztoky s tetrachlorethanem/DMF (8/2 obj.) a acetofenonem/isopropanolem (6/4 obj.) dosahovaly hodnot vyšších.

3.5.1.2. Závěr k měření viskozit

Největší viskozita byla naměřena u roztoku tetrachlorethan/DMF (8/2 obj.), následoval roztok acetofenon/isopropanol (6/4 obj.). Třetí největší viskozita byla naměřena u roztoku toluen/isopropanol (4/6), další pak u roztoku toluen/isopropanol (75/25) a nejmenší u roztoku THF/DMSO (9/1 obj.), viz tabulka č. 10. První dvě největší viskozity byly naměřeny v okolí středu rozpustnostní sféry PCL a to u roztoků tetrachlorethan/DMF (8/2 obj.) a acetofenon/isopropanol (6/4 obj.). Tento výsledek odpovídá teorii z kapitoly 2.1.3.5. (viskozita polymerních roztoků). Dále si lze všimnout, že nejnižší viskozita naměřená u roztoků toluen/isopropanol (4/6 a 75/25) také odpovídá této teorii, neboť tyto směsi rozpouštědel leží nejdále od středu rozpustnostní sféry.

Viskozita, která teorii neodpovídá, byla naměřena u roztoku THF/DMSO (9/1 obj.). Jako vysvětlení tohoto jevu může být to, že viskozity roztoků byly měřeny pro směsi rozpouštědel a nerozpouštědel o různých objemových poměrech. V teorii z kapitoly 2.1.3.5. se však hovoří

o poklesu viskozity směrem k okraji rozpustnostní sféry v důsledku rozpouštění polymeru pouze v čistých rozpouštědlech. Tento rozpor může vysvětlovat, že měření nebylo zcela v souladu s touto teorií. Měření viskozit probíhalo ve směsích rozpouštědel z toho důvodu, aby bylo možné porovnávat průběh el-spinnu a následně velikosti viskozit těchto roztoků. Pro další ověřování teorie z kapitoly 2.1.3.5. by bylo vhodnější testovat viskozity polymerních roztoků připravených pouze z čistých rozpouštědel nikoli z jejich směsí.

3.5.2. Měření povrchového napětí

Povrchové napětí bylo měřeno na přenosném bublinkovém tenziometru PocketDyne (viz. kapitola 3.2.3.). Povrchové napětí bylo měřeno u 5 polymerních roztoků viz kapitola 3.5.2.1. Byl použit 1 g PCL o molekulové hmotnosti $M_w = 42\,500$ g/mol a objem přidávaných rozpouštědel činil 8 ml. Pro zjištění, zda změnu tvaru makromolekuly polymeru v polymerním roztoku ovlivňuje přidání různého typu rozpouštědla, byla měřena povrchová napětí samotných směsí rozpouštědel a směsí rozpouštědel s přidáním polymeru. Porovnáním těchto výsledků se očekávalo zjištění, zda různý typ rozpouštědla ovlivňuje rozbalenost makromolekulárního klubka, které následně ovlivní povrchové napětí polymerního roztoku. Výsledné hodnoty jsou porovnány v tabulce č.11.

3.5.2.1. Seznam testovaných roztoků

- ▶ tetrachlorethan/DMF – 8/2 (obj.)
- ▶ acetofenon/isopropanol – 6/4 (obj.)
- ▶ toluen/isopropanol – 4/6 (obj.)
- ▶ toluen/isopropanol – 75/25 (obj.)
- ▶ THF/DMSO – 9/1(obj.)

3.5.2.2. Výsledky měření povrchových napětí

Tab. 12 : Tabulka povrchových napětí roztoků.

Rozpouštědla	Obj. poměr	Směsi rozpouštědel s PCL		Čisté směsi rozpouštědel bez PCL	
		Povrchové napětí γ [mN/m]	Pořadí vzorků od nejvyššího γ (1.) po nejmenší γ (5.)	Povrchové napětí γ [mN/m]	Pořadí vzorků od nejvyššího γ (1.) po nejmenší γ (5.)
tetrachlorethan/DMF	8/2	43,6 $t = 18,6^{\circ}\text{C}$	2.	32,5 $t = 18,8^{\circ}\text{C}$	1.
acetofenon/isopropanol	6/4	35,3 $t = 20,4^{\circ}\text{C}$	5.	25,7 $t = 25,7^{\circ}\text{C}$	3.
toluen/isopropanol	4/6	45,3 $t = 20,4^{\circ}\text{C}$	1.	22,25 $t = 19,7^{\circ}\text{C}$	5.
toluen/isopropanol	75/25	42,2 $t = 19,8^{\circ}\text{C}$	3.	23,5 $t = 23,5^{\circ}\text{C}$	4.
THF/DMSO	9/1	35,7 $t = 21,5^{\circ}\text{C}$	4.	26,3 $t = 18,2^{\circ}\text{C}$	2.

3.5.2.3. Závěr k měření povrchového napětí

Bylo předpokládáno, že pořadí naměřených hodnot povrchových napětí směsí rozpouštědel s přidáním PCL a čistých směsí rozpouštědel by si mělo vzájemně odpovídat. Tzn. že nejnižší povrchové napětí naměřené u čisté směsi rozpouštědel by mělo být naměřené jako nejnižší s přidáním PCL do této směsi rozpouštědel. Tento předpoklad vyplývá z toho, že nic jiného kromě jiného typu směsi rozpouštědla nebylo u roztoků měněno.

Avšak, jak vyplývá z tabulky č. 11, měření tento předpoklad nepotvrdilo. Nejvyšší hodnoty povrchového napětí dosahovala směs rozpouštědla toluen/isopropanol (4/6 obj.) při měření s PCL. Avšak u čisté směsi rozpouštědel bez přidání PCL bylo naměřeno u této směsi nejmenší povrchové napětí ve srovnání s hodnotami povrchového napětí ostatních čistých směsí rozpouštědel. Na druhou stranu, nejnižšího povrchového napětí směsi rozpouštědel s PCL dosahovala směs acetofenon/isopropanol (6/4 obj.). Nicméně, bez přidání polymeru do této směsi rozpouštědel bylo naměřeno povrchové napětí v pořadí třetí v porovnání s hodnotami povrchového napětí ostatních čistých směsí rozpouštědel. Při měření hodnot

povrchového napětí pro roztoky s polymerem a bez přidání polymeru vycházela různá pořadí hodnot povrchových napětí pro stejnou směs rozpouštědel. Tento jev můžeme přisuzovat rozdílnosti rozbalenosti makromolekuly PCL v různém typu rozpouštědla a tím i následného ovlivňování povrchového napětí polymerního roztoku.

3.6. Porézní vlákna

Tato závěrečná kapitola bude věnována unikátnímu výsledku, a to vytvoření porézních vláken. Nejenže byla porézní vlákna vytvořena, ale bylo navíc zjištěno, jaké podmínky jsou třeba pro tvorbu porézních vláken.

3.6.1. Podmínky pro tvorbu porézních vláken

První podmínka pro tvorbu porézních vláken:

Porézní vlákna vznikají ze směsi rozpouštědel, kde je použita směs rozpouštědlo/nerozpouštědlo pro daný polymer.

Mluvíme-li o rozpouštědle, máme na mysli chemikálii, která leží v rozpustnostní sféře pro daný polymer. Nerozpouštědlo pak pochopitelně leží mimo rozpustnostní sféru daného polymeru.

Druhá podmínka pro tvorbu porézních vláken:

Rozdílnost teplot varů použitých rozpouštědel/nerozpouštědel. Aby došlo ke tvorbě pórů, je třeba zajistit, aby rozdílnost teplot varů byla v tomto pořadí - Rozpouštědlo by mělo mít nízkou teplotu varu a nerozpouštědlo naopak vysokou hodnotu bodu varu.

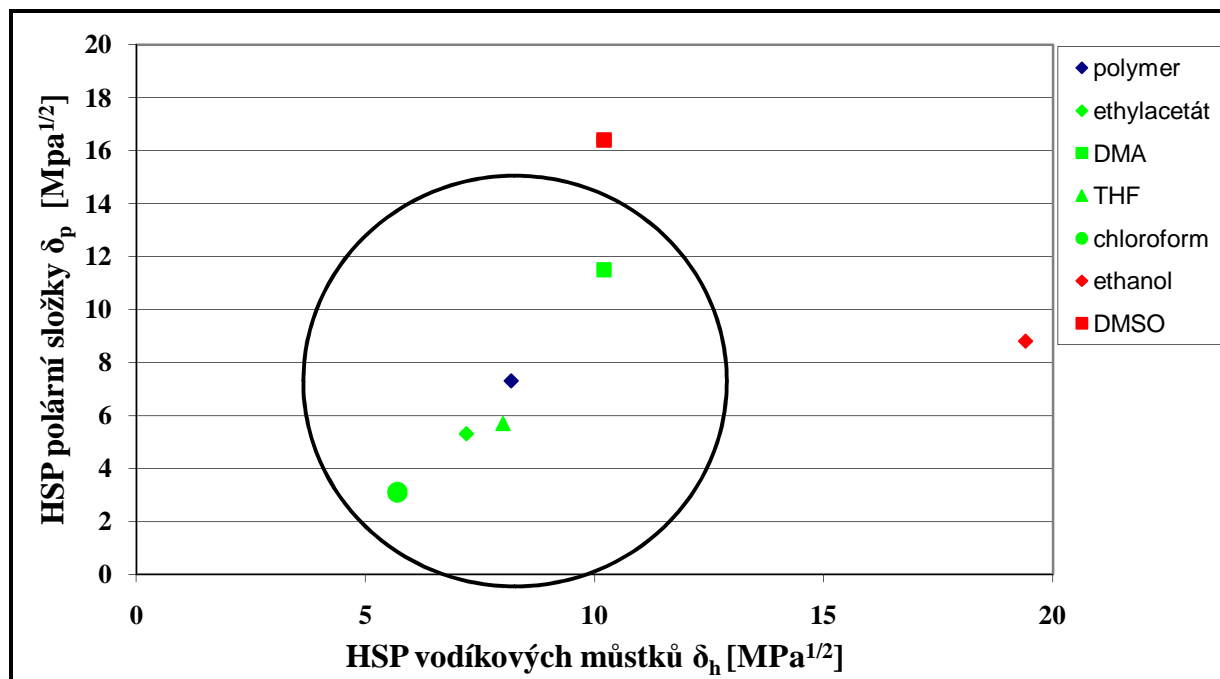
Kromě těchto dvou podmínek, velkou roli zde hraje také objemové zastoupení rozpouštědla/nerozpouštědla. S rostoucím podílem rozpouštědla ve směsi dochází k tvorbě porézních vláken viz kapitola 3.6.2. výsledky.

3.6.2. Výsledky

Byly splněny obě podmínky pro tvorbu porézních vláken - byla použita směs rozpouštědlo/nerozpouštědlo s velkým rozdílem teploty varu rozpouštědla a nerozpouštědla. Tabulka č.12 vysvětluje, kdy došlo k tvorbě porézních a kdy k tvorbě neporézních vláken. Na obr. 30 lze ověřit, zda dané rozpouštědlo je či není rozpouštědlem.

Tab. 13: Příklady směsí rozpouštědel pro vznik porézních/neporézních vláken.

Rozpouštědlo	Vlákna		
ethylacetát/DMA-8/2	neporezní	ethylacetát (rozpouštědlo - 77°C)	DMA (rozpouštědlo - 166°C)
ethylacetát/DMSO-7/3	neporezní	ethylacetát (rozpouštědlo - 77°C)	DMSO (nerozpouštědlo - 189°C)
ethylacetát/DMSO-8/2	porézní	ethylacetát (rozpouštědlo - 77°C)	DMSO (nerozpouštědlo - 189°C)
ethylacetát/DMSO-9/1	porézní	ethylacetát (rozpouštědlo - 77°C)	DMSO (nerozpouštědlo - 189°C)
chlorform/ethanol-9/1	neporézní	chloroform (rozpouštědlo - 61°C)	ethanol (nerozpouštědlo - 78°C)
THF/DMSO-9/1	porézní	THF (rozpouštědlo - 66°C)	DMSO (nerozpouštědlo - 189°C)



Obr. 30: Graf HSP rozpouštědel a nerozpouštědel pro PCL.

V případě ethylacetátu/DMA (8/2 obj.%) porézní vlákna nevznikala, protože jak ethylacetát, tak DMA je rozpouštědlo pro PCL. V tomto případě je splněna pouze druhá podmínka rozdílnosti teplot varů, avšak ta není postačující a porézní vlákna nevznikají. V případě ethylacetátu/DMSO (7/3 obj.%) nevznikala porézní vlákna, přestože byly splněny obě podmínky pro vznik porézních vláken. Byl však zvolen nevhodný poměr ethylacetátu/DMSO. V dalších případech, s rostoucím poměrem ethylacetátu již porézní vlákna úspěšně vznikala. Jednalo se o směsi ethylacetátu/DMSO (8/2 a 9/1 obj.%). U směsi chloroformu/ethanolu se jedná o směs rozpouštědlo/nerozpouštědlo, avšak je zde velmi malý rozdíl teplot varu, proto není splněna podmínka rozdílnosti teplot varů a porézní vlákna nevznikají.

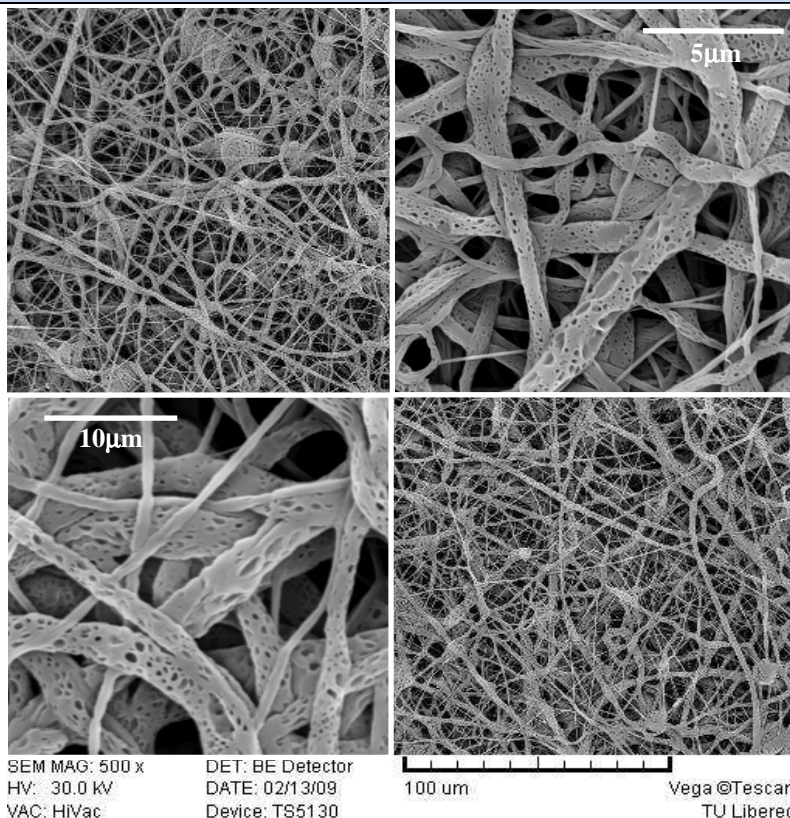
Obr. 30 názorně ukazuje, kdy se jedná o rozpouštědlo (zaznamenáno zeleně), a kdy o nerozpouštědlo (zaznamenáno červeně). Vezmeme v úvahu směs ethylacetát/DMSO (9/1 obj.%), kdy vznikala porézní vlákna. Ethylacetát je rozpouštědlo pro PCL (leží uvnitř rozpustnostní sféry PCL) a DMSO je nerozpouštědlo pro PCL (leží vně rozpustnostní sféry pro PCL). Jejich směs v poměru ethylacetát/DMSO 9/1 (obj.%) však opět leží v rozpustnostní sféře PCL.

Ve směsi ethylacetát/DMA vznikala vlákna neporézní, jelikož jak ethylacetát, tak DMA leží v rozpustnostní sféře PCL, jsou tedy rozpouštědly pro PCL.

Tato teorie je v souladu s teorií kapitoly 2.4.2. Vysoce porézní vlákna připravená el-spinnem trojsložkového systému nerozpouštědlo/rozpouštědlo/kyselina poly(L-mléčné). Článek sice pojednává o PLLA, ale teorii lze aplikovat i na PCL.

Následuje několik snímků z rastrovacího elektronového mikroskopu.

THF/DMSO – 9/1(obj.), 10 hm.% roztok PCL ($M_w = 42\,500\text{g/mol}$)



Skvělé výsledky el-spinnu - vznik porézních vláken. Porézní vlákna vznikala, jelikož THF se vůči PCL chová jako rozpouštědlo (leží v rozpustnostní sféře PCL), zatímco DMSO se vůči PCL chová jako nerozpouštědlo (leží mimo rozpustnostní sféru PCL - obr.11).

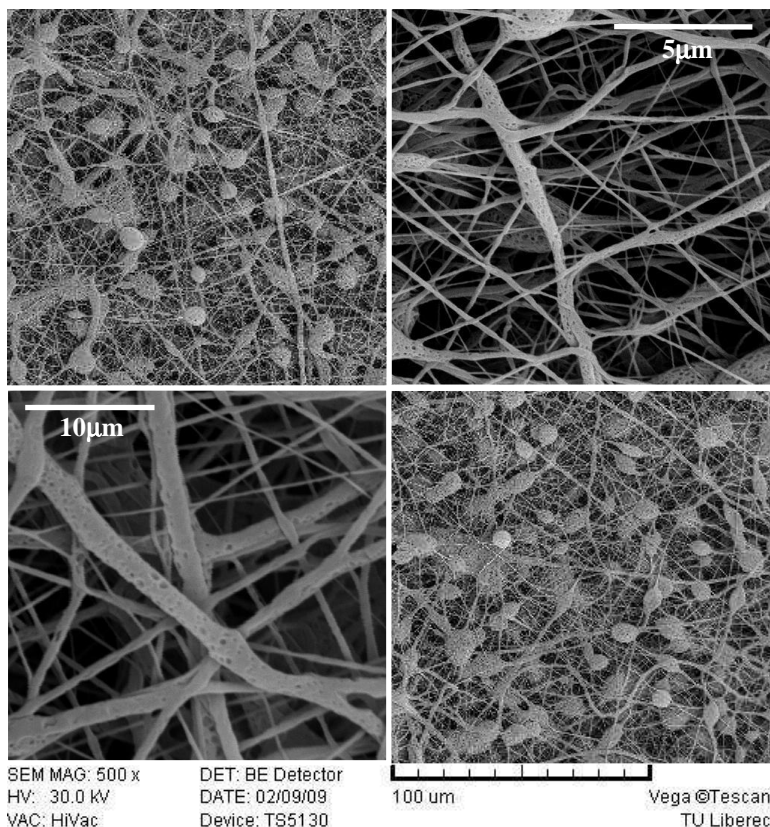
Druhým důvodem vzniku porézních vláken byl velký rozdíl teplot varu THF ($t_v = 66\,^{\circ}\text{C}$) a DMSO ($t_v = 189\,^{\circ}\text{C}$).

Ke zvlákňování docházelo při 24kV

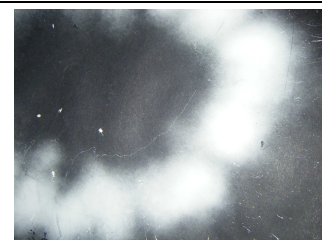


*Schéma el-spinnu
(8%hm. roztok PCL),
patrně 12 kónusů.*

THF/DMSO – 9/1 (obj, 9 hm.% roztok PCL ($M_w = 42\,500\text{g/mol}$))

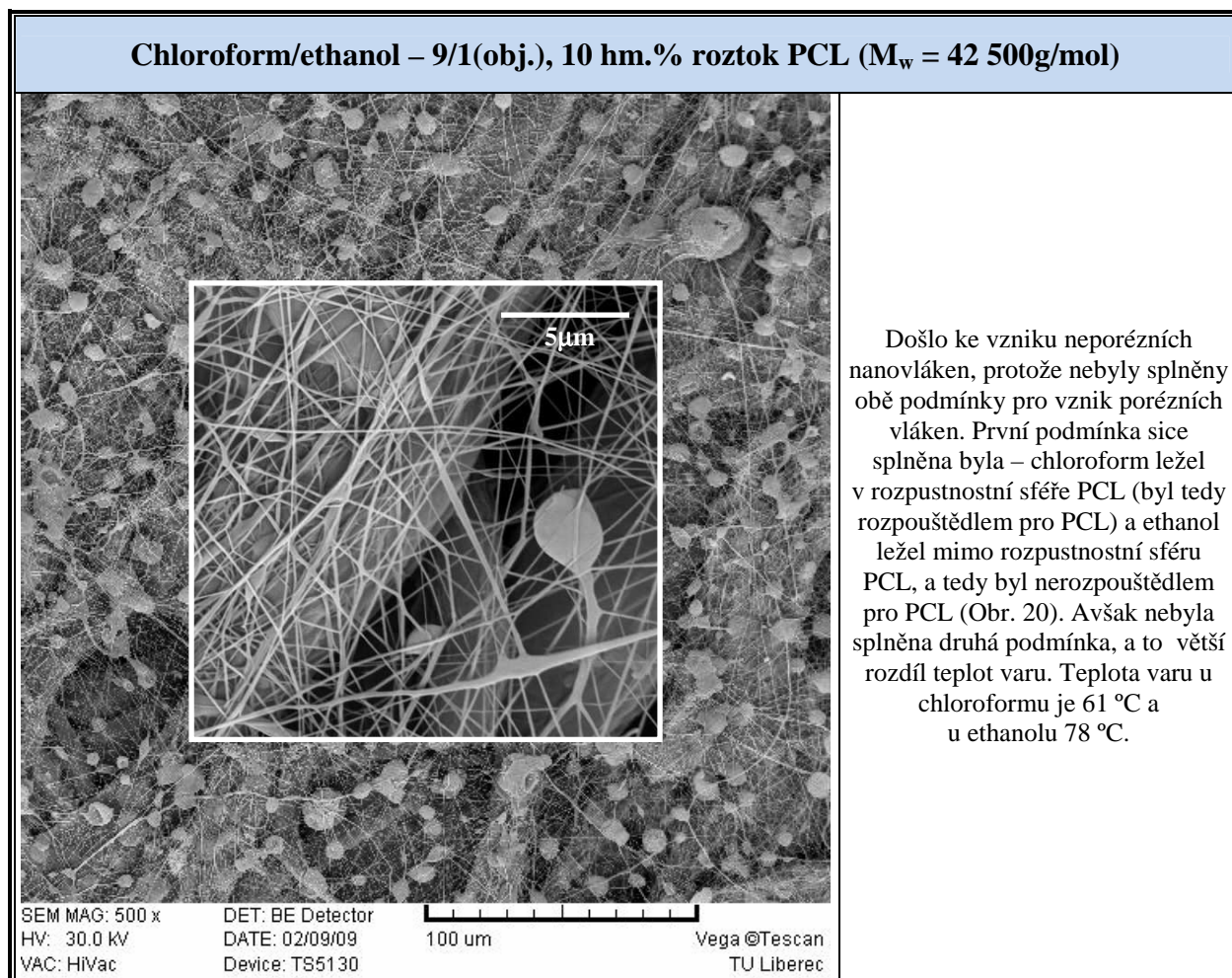


Zvlákňování probíhá rovněž ochotně, vzniká nanovláknenná vrstva. Dochází však ke vzniku menších pórů a vzniku kapkovitých defektů ve vrstvě oproti použití stejné směsi rozpouštědel s rozdílností koncentrace polymerního roztoku. Toto je v souladu s teorií o el-spinnu, kde s klesající koncentrací polymeru v roztoku dochází ke vzniku kapkovitých defektů ve vrstvě.

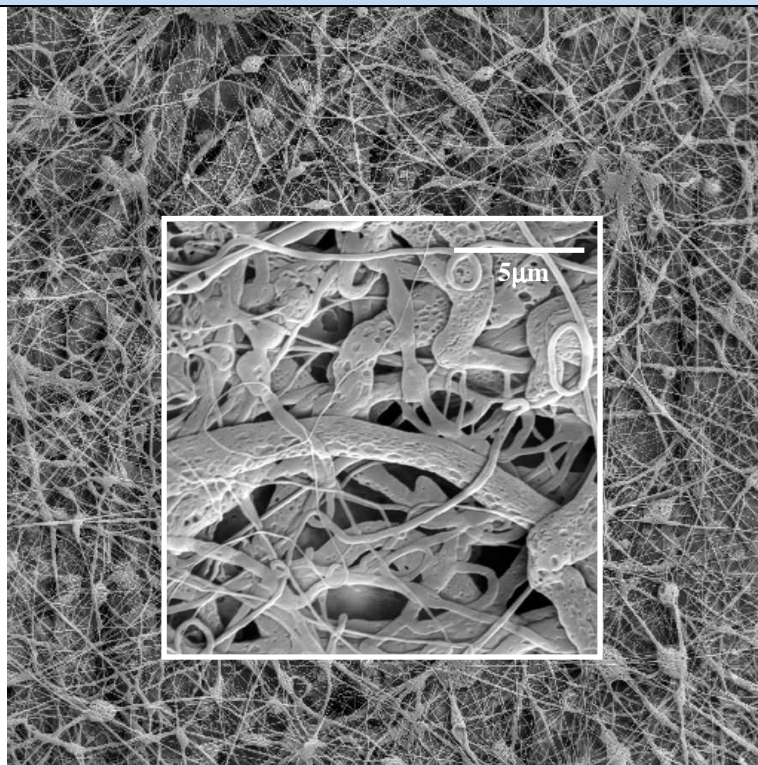


*Zvlákňovaná vrstva PCL na
podkladě.*

Pro srovnání je dále uvedena tabulka, kde lze nalézt obrázek neporézních vláken vzniklých ze směsi rozpouštědel chloroform/ethanolu a vysvětlení, proč vznikla vlána neporézní.



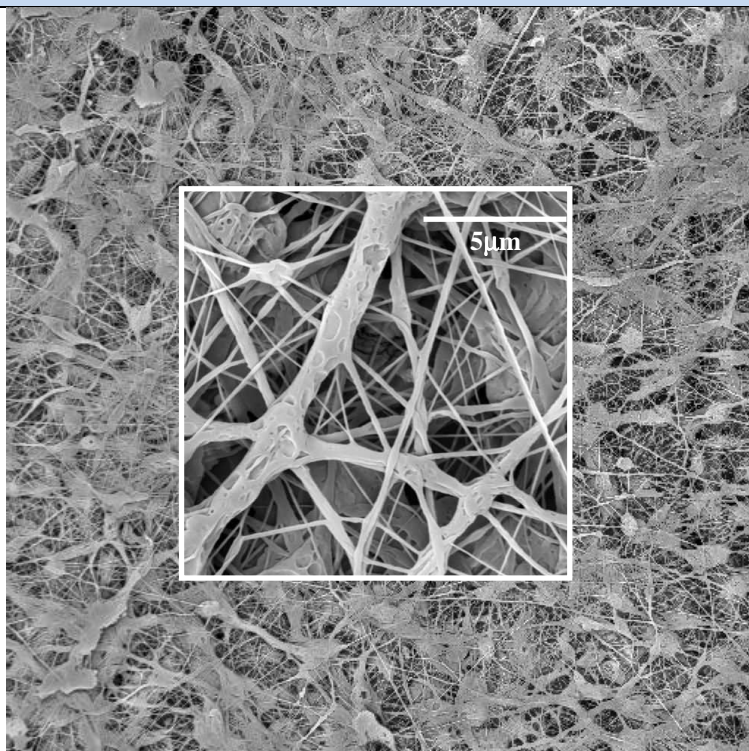
Ethylacetát/DMSO – 8/2(obj.), 10 hm.% roztok PCL ($M_w = 42\,500\text{g/mol}$)



SEM MAG: 500 x
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: BE Detector
DATE: 02/09/09
Device: TS5130
100 μm
Vega ©Tescan
TU Liberec

Bylo dosaženo výborných výsledků, zvlákňování probíhalo ochotně, došlo ke vzniku porézních nanovláken. Byly splněny obě podmínky pro vznik porézních nanovláken. Ethylacetát je rozpouštědlem pro PCL a DMSO je nerozpouštědlem pro PCL. Teplota varu ethylacetátu je 77 °C, DMSO pak 189 °C.

Ethylacetát/DMSO – 9/1(obj.), 10 hm.% roztok PCL ($M_w = 42\,500\text{g/mol}$)



SEM MAG: 500 x
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: BE Detector
DATE: 02/09/09
Device: TS5130
100 μm
Vega ©Tescan
TU Liberec

Pěkné výsledky, zvlákňování proběhlo úspěšně, došlo k tvorbě porézních nanovláken. Byly splněny podmínky pro tvorbu porézní struktury.



*Schéma el-spinnu
(8%hm. roztok PCL),
patrno 12 kónusů.*

3.6.3. Závěr k porézním vláknům

Byla úspěšně vytvořena porézní vlákna a byly zjištěny podmínky jejich tvorby. Tato porézní vlákna mají obrovské využití v řadě aplikací. Využívají se při filtracích, jako katalyzátory, v biomolekulárních analýzách, v chromatografii, pro léčiva s postupným uvolňováním aktivní látky a v tkáňovém inženýrství jako scaffoldy pro určité ortopedické aplikace. Porézní vlákna usnadňují difuzi živin v tkáňovém inženýrství.

Bioaktivní hmota pórů hraje významnou roli v modifikaci fyzikálních a chemických vlastností polymerních částic. Uspořádávání bioaktivní hmoty pórů vede k novým biologickým materiálům, které nabízí unikátní vlastnosti pro specifické aplikace. Z vědeckého hlediska lze připravit rozmanité funkční porézní polymerní částice, které mohou být využity v bionanotechnologiích. V současné době se pracuje na řadě využití – nadkritické emulze oxidu uhličitého, koloidní částice, techniky postřiku aerosolem a kontrolované vypařování rozpouštědla.

Podle SEM snímků dosahovaly nejvyšší kvality vrstvy vyrobené ze směsi THF/DMSO (9/1 obj.), 10 hm.% roztok PCL.

4. Závěr

Byly splněny všechny úkoly diplomové práce:

1. Byl nalezena vhodná rozpouštědla pro PCL, PCL byl zvlákněn a byla z něj vytvořena nanovláknenná vrstva.
2. Byla prostudována teorie HSP.
3. Byl vyšetřen vliv vhodných solí a dalších chemických látek na průběh el-spinu.
4. Byly nyměřeny viskozity a povrchová napětí vybraných směsí rozpouštědel a polymerních roztoků.
5. Byly připraveny porézní vlákna a byly zjištěny podmínky jejich tvorby.

Nejlepších výsledků při el-spinu PCL bylo dosaženo při použití směsi THF/DMSO (9/1 obj.%, 10 hm.% PCL o $M_w = 42\,500$ g/mol). El-spinu napomohla vysoká hodnota permitivity DMSO (46,68 F/m) a blízké umístění bodu HSP tvořeného souřadnicemi rozpouštědel vzhledem k centru rozpustnostní sféry PCL.

Současně byla prostudována teorie HSP. V rozpustnostní sféře polymeru docházelo k rozpouštění polymeru, zatímco mimo ni k rozpouštění polymeru nedocházelo. Navíc bylo zjištěno, že je-li bod tvořený souřadnicemi HSP rozpouštědla pouze nepatrně vzdáleného od centra rozpustnostní sféry, dochází k lepšímu rozpouštění polymeru. Blíží-li se tento bod k hranici rozpustnostní sféry polymeru, jeho rozpustnost se snižuje a za touto hranicí již k rozpouštění polymeru nedochází.

Dále byl zkoumán vliv solí a dalších chemických látek na průběh el-spinnu PCL. Bylo zjištěno, že použité soli TEAC a nasycený roztok NaCl nijak nevylepšily průběh el-spinnu PCL. Ani přidavek povrchově aktivní látky Triton el-spinnu PCL nenapomohl. Byl však zaznamenán jeden pozitivní výsledek a to v případě přidavku rozpouštědla DMSO. Bylo ho však nutné přidat k roztoku již 24 hodin předem a s PCL promíchat. Pozitivní výsledek zjištěný při el-spinnu je přisuzován vysoké permitivitě DMSO, jenž napomáhá el-spinnu.

Následovalo měření viskozit a povrchových napětí vybraných směsí rozpouštědel a polymerních roztoků. Největší viskozita byla naměřena u polymerního roztoku připraveného rozpouštěním PCL ve směsi rozpouštědel tetrachlorethan/DMF (8/2 obj.), následoval polymerní roztok acetofenon/isopropanol (6/4 obj.). Třetí největší viskozita byla naměřena u polymerního roztoku toluen/isopropanol (4/6), další pak u roztoku toluen/isopropanol (75/25) a nejmenší u roztoku THF/DMSO (9/1 obj.), viz tabulka č. 10. První dvě největší viskozity byly naměřeny v okolí středu rozpustnostní sféry PCL a to u roztoků tetrachlorethan/DMF (8/2 obj.) a acetofenon/isopropanol (6/4 obj.). Tento výsledek odpovídá teorii z kapitoly 2.1.3.5. (viskozita polymerních roztoků). Dále si lze všimnout, že nejnižší viskozita naměřená u roztoků toluen/isopropanol (4/6 a 75/25) také odpovídá této teorii, neboť tyto směsi rozpouštědel leží nejdále od středu rozpustnostní sféry.

Viskozita, která teorii neodpovídá, byla naměřena u roztoku THF/DMSO (9/1 obj.). Jako vysvětlení tohoto jevu lze uvést, že viskozity roztoků byly měřeny pro směsi rozpouštědel a nerozpouštědel o různých objemových poměrech. V teorii z kapitoly 2.1.3.5. se však hovoří o poklesu viskozity směrem k okraji rozpustnostní sféry v důsledku rozpouštění polymeru pouze v čistých rozpouštědlech. Tento rozpor může vysvětlovat, že měření nebylo zcela v souladu s touto teorií. Měření viskozit polymerních roztoků probíhalo ve směsích rozpouštědel z důvodu, aby bylo možné porovnávat průběh el-spinnu a následně velikosti viskozit těchto polymerních roztoků. Pro další ověřování teorie z kapitoly 2.1.3.5. by bylo vhodnější testovat viskozity polymerních roztoků připravených pouze z čistých rozpouštědel nikoli z jejich směsí.

Největším úspěchem diplomové práce bylo vytvoření porézních vláken. Nejenže byla porézní vlákna vytvořena, ale navíc bylo zjištěno, kde tkví příčina jejich tvorby. Pro tvorbu porézních vláken je třeba splnění následujících podmínek.

První podmínka pro tvorbu porézních vláken:

Porézní vlákna vznikají ze směsi rozpouštědel, kde je použita směs rozpouštědlo/nerozpouštědlo pro daný polymer.

Mluvíme-li o rozpouštědle, máme na mysli chemikálii, která leží v rozpustnostní sféře pro daný polymer. Nerozpouštědlo pak pochopitelně leží mimo rozpustnostní sféru daného polymeru.

Druhá podmínka pro tvorbu porézních vláken:

Rozdílnost teplot varů použitých rozpouštědel/nerozpouštědel. Aby došlo ke tvorbě pórů, je třeba zajistit, aby rozdílnost teplot varů byla v tomto pořadí - Rozpouštědlo by mělo mít nízkou teplotu varu a nerozpouštědlo naopak vysokou hodnotu bodu varu.

Kromě těchto dvou podmínek, velkou roli zde hraje také objemové zastoupení rozpouštědla/nerozpouštědla. S rostoucím podílem rozpouštědla ve směsi dochází k tvorbě porézních vláken.

Podle SEM snímků dosahovaly nejvyšší kvality vrstvy vyrobené ze směsi THF/DMSO (9/1 obj.), 10 hm.% roztok PCL o $M_w = 42\,500$ g/mol.

Porézní vlákna mají obrovské využití v řadě aplikací. Využívají se při filtracích, jako katalyzátory, v biomolekulárních analýzách, v chromatografii, pro léčiva s postupným uvolňováním aktivní látky a v tkáňovém inženýrství jako scaffoldy pro určité ortopedické aplikace.

5. Seznam použité literatury

- [1] Seidlová, D.; Sedláčková, Z.: *Elektrospinning biodegradabilního kopolymeru CLA/CLO, Semestrální práce*, FT, TUL, Liberec, 2008
- [2] *Biokompatibilita*, [online: 19. 4. 2009], dostupné na:
<<http://en.wikipedia.org/wiki/Biocompatible>>.
- [3] Hansen, Ch., *Hansen Solubility Parameters: A user's handbook*, CRC Press, Taylor and Francis Group, New York, 2007
- [4] *HSP*, [online: 20.5.2009], dostupné na:
<<http://www.cheric.org/PDF/Symposium/S-D4-0301.pdf>>.
- [5] Růžicková, J. *Elektrostatické zvlákňování nanovláken*, Liberec: Technická Univerzita v Liberci, 2006. 54 s. ISBN 80-7372-066-3
- [6] *Zvlákňování z „tyčky“*, [online: 19. 4. 2009], dostupné na:
<http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/N%C3%A1vod%20na%204.cvi%C4%8Den%C3%AD_TNA%20.pdf>.
- [7] Jeun, J. P., Lim; Y.M.; Nho Y.C.: *Study on Morphology of Electrospun Poly(caprolactone) Nanofiber*, J. Ind.Eng. Chem., Vol. 11, No. 4, pg. 573-578, 2005
- [8] Lee, K.H.; Kim, H.Y.; Khil, M.S.; Ra Y.M.; Lee D.R.: *Characterization of nanostructured poly(1-caprolactone) nonwoven mats via electrospinning*, Polymer Vol. 44, pg. 1287-1294, 2003
- [9] Ohkawa, K.; Kim, H. ; Lee K.: *Biodegradation of Electrospun Poly(e-caprolactone) Non-woven Fabrics by Pure-Cultured Soil Filamentous Fungi*, Journal of Polymers and the Environment, Vol. 12, No. 4, pg. 211, 2004

- [10] Han, S.O.; Sonb, W.K.; Youkc, J.H.; Leed, T.S.; Park, W.H.: *Ultrafine porous fibers electrospun from cellulose triacetate*, Materials Letters Vol. 59, pg. 2998 – 3001, 2005
- [11] Qi, Z. ; Yu, H. ; Chen Y.; Zhu M: *Highly porous fibers prepared by electrospinning a ternary system of nonsolvent/solvent/poly(L-lactic acid)*, Materials Letters Vol. 63, pg. 415-418, 2009
- [12] Wu, Y.; Clark, R.L.: *Controllable porous polymer particles generated by electrospraying*, Journal of Colloid and Interface Science Vol. 310, pg. 529–535, 2007
- [13] PCL, [online: 20.5.2009], dostupné na:
<[http://www.tri-iso.com/Newsletters/17_Polyurethane_and_PUR_Corner - January 2007.html](http://www.tri-iso.com/Newsletters/17_Polyurethane_and_PUR_Corner_-_January_2007.html)>.
- [14] Chloroform, [online: 23.3.2009], dostupné na:
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/Chloroform>>.
- [15] Ethanol, [online: 3.4.2009], dostupné na:
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/Ethanol>>.
- [16] Toluén, [online: 3.4.2009], dostupné na:
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/Toluen>>.
- [17] Toluén, [online: 25.4.2009], dostupné na:
< <http://www1.osu.cz/~r03447/models.php?id=82>>.
- [18] Isopropanol, [online: 4.4.2009], dostupné na:
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/Isopropanol>>.
- [19] Isopropanol, [online: 4.4.2009], dostupné na:
<<http://isopropyl-alkohol.navajo.cz/>>.

- [20] *Isopropanol*, [online: 4.4.2009], dostupné na:
<<http://www.marmot.cz/Produkty/Techlist/Ipa.html>>.
- [21] *Isopropanol*, [online: 2.5.2009], dostupné na:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Isopropyl_alcohol>.
- [22] *Kyselina mravenčí*, [online: 4.4.2009], dostupné na:
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Kyselina_mraven%C4%8D%C3%AD>.
- [23] *Ethylacetát*, [online: 4.4.2009], dostupné na:
<www.jadem.wz.cz/sem3/OrgChemProt03.doc>.
- [24] *Ethylacetát*: použitý program: ACD/ChemSketch Freeware
- [25] *Dimethylformamid*, [online: 5.4.2009], dostupné na:
<<http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethylformamide>>.
- [26] *Dioxan*, [online: 5.4.2009], dostupné na:
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/1,4-dioxan>>.
- [27] *Dimethylaceamid*, [online: 5.4.2009], dostupné na:
<<http://de.wikipedia.org/wiki/Dimethylacetamid>>.
- [28] *DMA*: použitý program: ACD/ChemSketch Freeware
- [29] *Acetofenon*, [online: 5.4.2009], dostupné na:
<<http://pl.wikipedia.org/wiki/Acetofenon>>.
- [30] *Acetofenon*, [online: 5.4.2009], dostupné na:
<<http://lekarske.slovniky.cz/pojem/acetofenon>>.
- [31] *Acetofenon*, [online: 25.4.2009], dostupné na
<http://www.dep.state.pa.us/physicalproperties/CASNUM_Search.htm>.

- [32] *Dimethylsulfoxid*, [online: 5.4.2009], dostupné na:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_sulfoxide>.
- [33] *Dimethylsulfoxid*, [online: 5.4.2009], dostupné na:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_sulfoxide>.
- [34] *1,1,2,2 – tetrachlorethan*, [online: 6.4.2009], dostupné na:
<<http://www.irz.cz/repository/latky/Tetrachlorethan.pdf>>.
- [35] *1,1,2,2 – tetrachlorethan*, [online: 6.4.2009], dostupné na:
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/1,1,2,2-tetrachlorethan>>.
- [36] *Tetrahydrofuran*, [online: 6.4.2009], dostupné na:
<<http://en.wikipedia.org/wiki/Tetrahydrofuran>>.
- [37] *Tetrahydrofuran*, [online: 6.4.2009], dostupné na:
<<http://dugi.xf.cz/Chemie/Tetrahydrofuran.html>>.
- [38] *Viskozimetr*, [online: 21.4.2009], dostupné na:
<http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Various/File_31079.pdf>.
- [39] *PocketDyne*, [online: 21.4.2009], dostupné na:
<<http://fch.upol.cz/vyzkum/vybaveni/>>.
- [40] Bünz M.A., *KRÜSS, PocketDyne Přenosný bublinkový tenziometr*,
Návod k použití, 4.8.2003
- [41] *Rozpouštědla pro PCL*, [online: 19.4.2009], dostupné na:
<<http://www.solvaycaprolactones.com>>.